

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Física “Gleb Wataghin”

Dissertação de Mestrado

***Difração Múltipla de Raios-X no estudo das propriedades estruturais da L-histidina hidrocloreídrica monohidratada.***

ALAN SILVA DE MENEZES

Orientador: Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso.

Dissertação apresentada ao Instituto de Física “Gleb Wataghin” para a obtenção do título de Mestre em Física.

*Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Mestrado defendida pelo aluno Alan Silva de Menezes e aprovada pela Comissão Julgadora.*

*14/12/2006*

Campinas, 2006.

*Lisandro Pavie Cardoso*

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

M525d

de Menezes, Alan Silva

Difração múltipla de raios-X no estudo das propriedades estruturais da L-histidina hidrocloreídrica monohidratada / Alan Silva de Menezes. – Campinas, SP : [s.n.], 2006.

Orientador: Lisandro Pavie Cardoso

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Raios X – Difração múltipla. 2. Aminoácidos.  
3. L-histidina. 4. Piezoelectricidade. I. Cardoso, Lisandro Pavie. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** X-ray multiple diffraction in the study of the structural properties of L-histidine hydrochloride monohydrate
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
  - 1. X-rays – Multiple diffraction
  - 2. Amino acids
  - 3. L-histidine
  - 4. Piezoelectricity
- **Área de concentração:** Estrutura de Líquidos e Sólidos ; Cristalografia
- **Titulação:** Mestre em física
- **Banca examinadora:**
  - Prof. Lisandro Pavie Cardoso
  - Prof. Jaime Frejlich Sochaczewsky
  - Prof. Sérgio Luiz Morelhão
- **Data da defesa:** 23.08.2006
- **Programa de Pós Graduação em:** Física



100  
40



Secretaria de Pós-Graduação - Tel: (19) 3788-5305 FAX: (19) 3788-4142

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **ALAN SILVA DE MENEZES – RA 038443**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN" DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 23/08/2006.

**COMISSÃO JULGADORA:**

---

Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso (Orientador do Candidato)  
DFA/IFGW/UNICAMP

---

Prof. Dr. Jaime Frejlich Sochaczewsky – DFMC/IFGW/UNICAMP

---

Prof. Dr. Sérgio Luiz Morelhão – IF/USP/SP

DEDICO:

Aos meus pais José Maria de Menezes e Antônia Silva de Menezes e as minhas irmãs Alana e Alessandra, pelo amor e apoio dedicado.

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Difração de raios-X do Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas e na estação XRD1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), com o importante auxílio financeiro da CAPES.

# Agradecimentos

Agradeço especialmente ao Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso pela orientação e grande auxílio na minha formação. Agradeço, também, pelo incentivo, discussões dos resultados, sugestões no decorrer deste trabalho, pela confiança depositada e pela amizade.

Ao Prof. Dr. José Marcos Sasaki do Grupo de Difração de raios-X da Universidade Federal do Ceará, por ter cedido o Laboratório de Crescimento de Cristais para a obtenção das amostras usadas neste trabalho. Também devo agradecer-lo por ter ajudado em parte da minha formação durante o meu período de graduação e também por sua amizade.

Aos amigos do Laboratório de Difração de raios-X da Universidade Estadual do Campinas, Renata, Thalita, Marcelo, Fábio e especialmente ao Adenilson pela amizade, discussões e apoio durante a elaboração deste trabalho.

Ao José Alfredo Fraymann, pela incansável e constante ajuda.

Aos amigos do Laboratório de Difração de raios-X da Universidade Federal do Ceará, Juliana, Cristiano, Ângela, Cláudio, Lucas, Maxwell, Glendo e especialmente ao Marcus Aurélio pela amizade e discussões durante o meu período de iniciação científica.

Aos todos meus amigos da graduação, especialmente ao Felipe, Kátia e Leandro pela amizade e apoio.

Ao meu amigo de mestrado Bruce, pela ajuda e apoio.

Aos meus amigos da KZONA, especialmente ao Paco, Bruce, Fabiano, Léo, Pitol e André pela amizade.

Aos meus amigos de infância, e que considero como irmãos, Basílio, Pierre e Aledson, pela amizade e confiança conquistada durante todos esses anos.

À CAPES pelo apoio financeiro.

## Resumo

Neste trabalho, o método baseado na variação nas posições angulares dos picos secundários em uma varredura Renninger da difração múltipla de raios-X usando radiação síncrotron foi utilizado para a determinação dos coeficientes piezelétricos da L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O. A grande sensibilidade da técnica a pequenas deformações na célula unitária dos cristais analisados permite esta determinação, desde que o campo elétrico seja aplicado nas direções específicas escolhidas nas amostras. Foram determinados os parâmetros de rede da L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O pura e dopada com Ni<sup>2+</sup>, com boa precisão, a partir da escolha adequada dos picos secundários nas varreduras Renninger, e, também determinou-se o coeficiente  $d_{14}$  para a amostra dopada. Destes resultados foi observada uma contração do volume da célula unitária (0,04%) do cristal dopado em relação ao puro, resultado também obtido através do refinamento das amostras em forma de pó com o método de Rietveld. O efeito do Ni<sup>2+</sup> na rede da L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O foi evidenciado na comparação entre as varreduras Renninger para os dois cristais, puro e dopado, através de mudanças na intensidade, posição angular e assimetria dos picos secundários, principalmente no pico correspondente ao caso de quatro-feixes (604)(404) simultâneos para a reflexão primária (10 0 0), que praticamente desapareceu no cristal dopado, indicando possivelmente uma mudança de fase nas reflexões deste pico secundário. Observamos ainda, a mudança no hábito de crescimento e na coloração do cristal quando dopado com Ni<sup>2+</sup>, e a clara diminuição na taxa de crescimento da face [1 0 0]. Por fim, a difração múltipla de raios-X usando a radiação síncrotron permitiu a determinação, *pela primeira vez*, de todos os coeficientes piezelétricos do cristal de L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O:  $|d_{14}| = 295(9)$  pC/N;  $|d_{25}| = 41(5)$  pC/N;  $|d_{36}| = 230(20)$  pC/N, assim como do coeficiente  $|d_{14}| = 93(5)$  pC/N para o cristal dopado com Ni<sup>2+</sup>.

## Abstract

In this work, the method based on the variation in the secondary peak angular positions of the Renninger scanning of the X-ray multiple diffraction using synchrotron radiation was used in the determination of L-histidine.HCl.H<sub>2</sub>O piezoelectric coefficients. The high sensitivity of this technique to subtle distortions in the analyzed crystal unit cells allows this determination since the electric field be applied towards the previously chosen specific directions in the samples. Pure and Ni<sup>2+</sup> L-histidine.HCl.H<sub>2</sub>O lattice parameters were measured with good precision from the adequate choice of Renninger scanning secondary peaks as well as, the d<sub>14</sub> piezoelectric coefficient of the doped sample. From these results a contraction of the doped unit cell volume (0.04%) regarding the pure one was obtained, which is in agreement with that contraction obtained from the refinement of powder samples using the Rietveld method. The effect of Ni<sup>2+</sup> in the L-histidine.HCl.H<sub>2</sub>O lattice was evidenced in the comparison between the Renninger scanning for both pure and doped crystals through the intensity, angular position and asymmetry of the secondary peaks, mainly the one corresponding to the (604)(404) four-beam simultaneous case for (10 0 0) primary reflection, that has practically disappeared for the doped crystal scanning. It indicates a possible change in the phase of the secondary peak reflections. It was also observed a change in the growth habit and color of the crystal when doped as well as a clear decrease in the [100] face growth ratio. At last, the x-ray multiple diffraction using synchrotron radiation allowed, *for the first time*, the determination of all piezoelectric coefficients for the L-histidine.HCl.H<sub>2</sub>O crystal: |d<sub>14</sub>| = 295(9) pC/N; |d<sub>25</sub>| = 41(5) pC/N; |d<sub>36</sub>| = 230(20) pC/N, and the |d<sub>14</sub>| = 93(5) pC/N for the Ni<sup>2+</sup> doped crystal coefficient.



## Trabalhos publicados

1. “Piezoelectric coefficients  $d_{14}$ ,  $d_{16}$ ,  $d_{34}$  and  $d_{36}$  of the L-arginine Hydrochloride Monohydrate crystal by X-ray three-beam diffraction”, Juliana M.A. Almeida, Marcus A.R. Miranda, Luis H. Avanci, Alan S. de Menezes, Lisandro P. Cardoso and Jose M. Sasaki, *accepted J. Synchrotron Rad.* **13**, 435 (2006).
2. “Piezoelectric Coefficients of L-Histidine Hydrochloride Monohydrate Obtained by Synchrotron X-Ray Multiple Diffraction”, A S de Menezes, A O dos Santos, J M A Almeida, J M Sasaki and L P Cardoso, *submitted to J. Phys. Condens. Matter* (2006).

## Trabalhos apresentados em congressos nacionais.

- A. S. de Menezes, A. O. dos Santos, L. P. Cardoso, J. M. A. Almeida e J. M. Sasaki. “*Ni(II)-Doped L-Histidine Hydrochloride Monohydrate Studied by Synchrotron Radiation Renninger Scan*”. XXVIII ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, Santos. 2005.
- C. M. R. Remédios, A. S. de Menezes, P. T. C. Freire, J. M. Sasaki, J. M. Filho e F. E. A. Melo. “*Crescimento e caracterização dos cristais de L-metionina e L-serina por difração de raios-X e FT-IR*”. XXVIII ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, Santos. 2005.
- A. S. de Menezes, A. O. dos Santos, J. M. A. Almeida, J. M. Sasaki e L. P. Cardoso, “*Synchrotron Radiation Renninger Scan as a Probe to Study Pure and Ni-Doped L-Histidine Hydrochloride Monohydrate*”. IV ENCONTRO DA SBPMAT, Recife. 2005.
- A. M. L. Medeiros, E. B. Silva, A. S. de Menezes, W. H. Flores e J. M. Sasaki, “*Obtenção de Nanopartículas de Óxido de Cromo utilizando o método sol-gel protéico*”. XXIX ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, São Lourenço. 2006.
- A. S. de Menezes, A. L. L. Filho, A. Dante, L. P. Cardoso, J. C. P. Campoy e S. Gama, “*Magnetocaloric Effect in TbAl<sub>0.1</sub>B<sub>1.9</sub> rare earth diboride compound*”. XXIX ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, São Lourenço. 2006.
- J. M. A. Almeida; A. S. de Menezes e J. M. Sasaki. “*Topografia em condição de difração múltipla de raios-X no estudo do cristal de L-arginina hidrocloreídrica monohidratada*”. XXIX ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, São Lourenço. 2006.
- A. S. de Menezes, A. O. dos Santos, J. M. A. Almeida, J. M. Sasaki e L. P. Cardoso. “*Determination of the Piezoelectric Coefficients of L-Histidine.HCl.H<sub>2</sub>O and Ni(II) doped L-Histidine.HCl.H<sub>2</sub>O Study by Synchrotron X-Ray Multiple Diffraction*”. XXIX ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, São Lourenço. 2006.

# Índice

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO.....</b>   | <b>3</b>  |
| 1.1      | Aminoácidos .....  | 4         |
| 1.2      | L-histidina .....  | 5         |
| 1.3      | Formação dos Cristais .....  | 6         |
| 1.4      | Piezeletricidade .....   | 8         |
| 1.5      | Difração Múltipla de raios-X .....   | 9         |
| 1.6      | Objetivos .....  | 10        |
| <b>2</b> | <b>TEORIA.....</b>   | <b>11</b> |
| 2.1      | Difração Múltipla de Raios-X .....   | 12        |
| 2.1.1    | Posição dos picos de difração múltipla para o cristal de L-histidina.HCl.H <sub>2</sub> O ..   | 16        |
| 2.2      | Piezeletricidade.....  | 18        |
| 2.2.1    | Efeito piezelétrico inverso .....  | 18        |
| 2.2.2    | Deformações induzidas por um campo elétrico externo .....  | 20        |
| 2.2.3    | Análise das tensões para o cristal de L-histidina.HCl.H <sub>2</sub> O .....   | 23        |
| 2.2.4    | Relação entre as deformações induzidas pelo campo elétrico e os coeficientes piezelétricos .....   | 24        |
| 2.2.5    | Relação entre a deformação nos parâmetros de rede e a variação na posição do pico secundário .....   | 25        |
| <b>3</b> | <b>EXPERIMENTAL .....</b>  | <b>28</b> |
| 3.1      | Dados estruturais do cristal de L-histidina.HCl.H <sub>2</sub> O.....  | 29        |
| 3.2      | Crescimento do cristal de L-histidina.HCl.H <sub>2</sub> O pura e dopada com Ni <sup>2+</sup> .....  | 30        |
| 3.2.1    | Preparação dos cristais puros .....  | 30        |
| 3.2.2    | Preparação dos cristais dopados com Ni <sup>2+</sup> .....   | 31        |
| 3.3      | Caracterização da L-histidina.HCl.H <sub>2</sub> O pura e dopada com Ni <sup>2+</sup> sob a forma de policristal por difração de raios-X ..... | 32        |
| 3.4      | Preparação das amostras para a aplicação de campo elétrico externo .....   | 34        |
| 3.5      | Difração múltipla com radiação síncrotron .....  | 35        |
| 3.6      | Aplicação do campo elétrico .....  | 36        |
| <b>4</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>   | <b>38</b> |
| 4.1      | Refinamento Rietveld .....   | 39        |
| 4.2      | Varreduras Renninger .....   | 41        |
| 4.3      | Determinação dos parâmetros de rede usando a difração múltipla de raios-X com radiação síncrotron .....  | 52        |
| 4.4      | Determinação dos coeficientes piezelétricos .....  | 54        |
| 4.4.1    | L-histidina.HCl.H <sub>2</sub> O pura .....  | 54        |
| 4.4.2    | Coefficiente d <sub>14</sub> para a L-histidina.HCl.H <sub>2</sub> O dopada com Ni <sup>2+</sup> .....   | 60        |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>5</b> | <b><i>CONCLUSÃO</i></b> .....           | <b>63</b> |
|          | Conclusões .....                        | 63        |
|          | Perspectivas de trabalhos futuros ..... | 65        |
|          | <b><i>REFERÊNCIAS</i></b> .....         | <b>67</b> |

# 1. Introdução

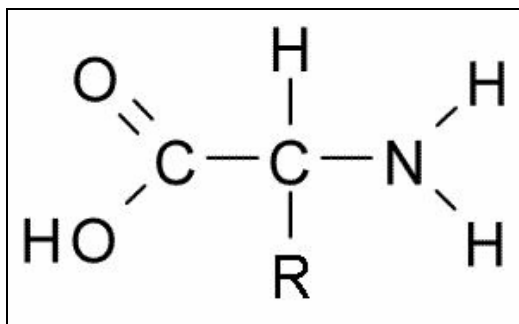
---

Neste capítulo, apresenta-se uma introdução sobre os tópicos discutidos neste trabalho, que são: os aminoácidos, a piezeletricidade e a difração múltipla de raios-X. O crescente interesse em cristais de aminoácidos é devido as suas boas propriedades ópticas não lineares e por serem constituintes básicos dos seres vivos. A piezeletricidade é um fenômeno conhecido há muito tempo e, materiais com esta propriedade continuam a ser estudados devido as suas várias aplicações tecnológicas. Por fim, a difração múltipla, que é uma técnica muito útil na detecção de pequenas distorções na rede cristalina, é utilizada no estudo destas deformações causadas por um estímulo externo e que será de grande utilidade neste trabalho.

## 1.1 Aminoácidos

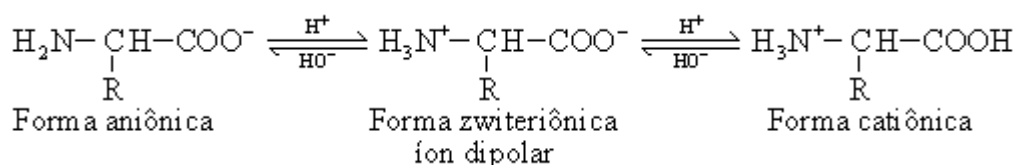
Aminoácidos são constituintes básicos das proteínas, ou seja, as proteínas são macromoléculas formadas por uma sucessão de moléculas menores conhecidas como aminoácidos. Os aminoácidos são divididos em essenciais e não essenciais. Os não essenciais são aqueles que podem ser produzidos pelo corpo humano e, os essenciais são aqueles que não podem ser produzidos pelo corpo humano. Dessa forma, somente podem ser adquiridos pela ingestão de alimentos vegetais ou animais.

Cada aminoácido é diferente um do outro embora, apresentem alguns componentes comuns. Todos os aminoácidos possuem um átomo de carbono conhecido como carbono alfa. A este carbono alfa estão ligados um grupo carboxílico (-COOH), um grupo amina (-NH<sub>2</sub>) (exceto para a prolina, que contém um grupo imino, NH, no lugar do amino), um átomo de hidrogênio e um grupo chamado de radical, como pode ser visto na Figura 1.1. Este radical é o que diferencia um aminoácido do outro.



**Figura 1.1:** Componente básico de todo aminoácido

Aminoácidos em solução, por serem anfóteros, estabelecem equilíbrio entre a forma dipolar e a forma catiônica ou aniônica em função do pH (Figura 1.2). O valor do pH no qual a molécula do aminoácido encontra-se na forma dipolar é chamado de ponto isoeletrico.

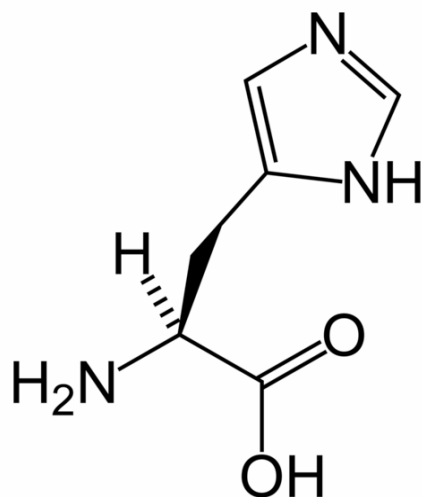


**Figura 1.2:** Equilíbrio entre as formas aniônica, dipolar e catiônica em função do pH.

## 1.2 L-histidina

A histidina é um dos 20 aminoácidos mais comuns presentes nas proteínas. No sentido nutricional, em humanos, ela é considerada um aminoácido essencial, mas, em geral, somente em crianças. A histidina pode existir em duas formas isoméricas, L-histidina e D-histidina, entre eles, somente o isômero L é bioativo. A L-histidina é um aminoácido que é sintetizado de forma relativamente baixa no corpo humano e a deficiência resulta em um atraso do crescimento e eczemas na pele. Ela pode converter-se em histamina, que é o maior neurotransmissor no cérebro e por todo o sistema nervoso. Ela é essencial para o reparo e crescimento do tecido e ajuda na reserva de glicose no fígado. Resíduos de L-histidina em enzimas realizam funções muito importantes em reações enzimáticas, e as dimensões e formas tautoméricas do anel “imidazol” da molécula são importantes por causa do papel deste grupo na coordenação do zinco na insulina zinco. O anel imidazol e o pKa (6.0) (pKa = -log Ka e Ka é a constante de acidez) relativamente neutro da histidina quer dizer que mudanças relativamente pequenas no pH celular mudará a sua carga. Por esta razão este aminoácido tem um uso considerável como um ligante de coordenação em metal-proteínas e, também, como um sítio catalítico em certas enzimas.

Bem menos conhecido é que a L-histidina é requerida pelo organismo para regularizar e utilizar traços essenciais de minerais como cobre, zinco, ferro, manganês e molibdênio. Metais como zinco, cobre e níquel são transportados pela ligação com a L-histidina, e tal ligação parece essencial para uma rápida excreção de excesso de metais. A L-histidina é indicada em casos de artrite reumatóide e ela é encontrada em frutas como banana e uva, além de carne, leite e derivados do leite. Ela também é encontrada em raízes verdes e vegetais verdes, embora em quantidades menores. A Figura 1.3 mostra a fórmula estrutural da L-histidina.



**Figura 1.3:** Fórmula estrutural da L-histidina ( $C_6H_9N_3O_2$ ).

### 1.3 Formação dos cristais

O crescimento de um cristal começa por um processo chamado de nucleação. A nucleação pode começar com suas próprias moléculas (nucleação não-assistida) ou com a ajuda de algum material sólido já na solução (nucleação assistida). Uma vez que, uma solução está saturada um material sólido começa a se formar. Se as moléculas ficam juntas ao acaso, elas não ocupam um espaço pequeno. Contudo, se as moléculas estão juntas de uma forma ordenada, elas ocupam um espaço muito menor. Então, o arranjo apropriado das moléculas usa o menor espaço e é, também, o de menor energia, que é a condição mais estável. Esta disposição ordenada se repete regularmente em 3 dimensões, e o resultado é o cristal macroscópico que nós vemos. As boas faces de um cristal resultam do fato de que certas direções, nesta disposição, são mais acessíveis à junção de novas moléculas, assim, os cristais crescem uniformemente nessas direções.

A presença de impurezas ou aditivos no processo de cristalização pode ter um efeito radical sobre a nucleação e crescimento do cristal. Algumas impurezas podem reprimir completamente o crescimento, algumas podem melhorar o crescimento e outras podem exercer um efeito muito seletivo, agindo somente sobre certas faces cristalográficas. A forma de um cristal é determinada

pela taxa relativa de crescimento de suas várias faces. Em geral, a taxa de crescimento de uma superfície será controlada pela combinação de fatores estruturais relacionados, como ligações intermoleculares, e fatores externos como a supersaturação, temperatura, solvente e concentração de impureza. As impurezas operam ligando-se aos locais de crescimento, e desse modo reduzindo a taxa de crescimento do cristal. Desde que as diferentes faces do cristal possam ter diferentes características devido à ordem na orientação imposta pela rede do cristal, impurezas específicas podem se ligar efetivamente a algumas faces, mas não a outras. Esta interação específica com as faces resulta na modificação do hábito do cristal. A morfologia (hábito de crescimento) e o tamanho do cristal têm um impacto sobre um número importante de áreas tecnológicas, o que torna a otimização da forma do cristal e o seu tamanho processos importantes na cristalização industrial<sup>[1]</sup>.

O desenvolvimento de materiais ópticos não-lineares orgânicos levou à compostos potencialmente adequados para a aplicação em telecomunicação óptica, processamento de imagem e dispositivos de armazenamento de dados<sup>[2 - 5]</sup>. Muitas pesquisas foram dirigidas para materiais que produzem uma geração de segundo harmônico (SHG), dobrando a frequência da luz do laser. Trabalhos têm demonstrado que cristais orgânicos podem ter susceptibilidade não-linear muito alta relativa aos cristais inorgânicos, mas seu uso é impedido por sua baixa transparência óptica, más propriedades mecânicas e térmicas e baixo nível de dano por lasers<sup>[6 - 9]</sup>. Em contrastes, materiais ópticos não-lineares puramente inorgânicos tipicamente têm excelentes propriedades mecânicas e térmicas, mas possuem não-linearidades ópticas relativamente modestas. A combinação da alta não-linearidade óptica associada às moléculas orgânicas com as propriedades mecânicas e térmicas de cristais inorgânicos tem atraído o interesse para o desenvolvimento de materiais semiorgânicos. Semiorgânicos são sais em que a típica alta não-linearidade óptica de íons puramente orgânicos é combinada com as favoráveis propriedades térmicas e mecânicas de um inorgânico<sup>[10, 11]</sup>.



## 1.4 Piezeletricidade

A piezeletricidade começou a ser estudada pelos irmãos Pierre e Jacques Curie. O primeiro trabalho sobre esse efeito foi apresentado em 1880<sup>[12]</sup> e tratava apenas do efeito piezelétrico direto. Pierre Curie estudou previamente a relação entre piroeletricidade e a simetria cristalina. Este estudo levou os irmãos não só a olhar para a eletrificação por pressão, mas, a prever em que direção a pressão deveria ser aplicada e em que classes de cristais o efeito seria esperado. No ano seguinte a descoberta do efeito direto, Lippmann<sup>[13]</sup> predisse a existência do efeito inverso através de considerações termodinâmicas. Sua predição foi verificada pelos irmãos Curie antes do fim de 1881<sup>[14]</sup>. A revista *Ferroelectrics* publicou uma edição especial<sup>[15]</sup> em comemoração ao centenário da descoberta desse efeito. Pesquisas básicas e aplicações tecnológicas relacionadas à piezeletricidade continuam atraindo a atenção de muitos pesquisadores e, aplicações básicas dos efeitos piezelétrico direto e inverso podem ser encontradas em diversas áreas.

Todos os dispositivos que empregam osciladores ou ressonadores piezelétricos utilizam-se do efeito inverso. Quando um cristal piezelétrico é cortado em convenientes formas e tamanho, ele apresenta certas frequências naturais de vibração. Quando um campo elétrico, com a mesma frequência de vibração do material, é aplicado em um cristal, a expansão e contração causada pelo mesmo, irão colocá-lo em ressonância com uma frequência bem definida. O quartzo normalmente é utilizado como controlador de frequência em rádio-transmissão.

Piezeletricidade é uma interação entre os sistemas elétricos e mecânicos. No efeito piezelétrico direto, uma tensão mecânica causa o desenvolvimento de um deslocamento elétrico interno que se manifesta como uma variação na polarização interna. Intimamente relacionado a este, está o efeito inverso, pelo qual um cristal fica tensionado quando um campo elétrico é aplicado. Ambos os efeitos são manifestações da mesma propriedade fundamental do cristal. Devido à forma na qual a tensão elástica e o deslocamento elétrico se comportam sob uma transformação de coordenadas, os coeficientes piezelétricos, que relacionam essas propriedades físicas, formam um tensor de terceira ordem. O efeito piezelétrico está intimamente relacionado com a simetria dos cristais e, é condição primordial para o seu aparecimento que o cristal não tenha centro de simetria. De todas as classes cristalinas apenas os cristais centro-simétricos não

podem apresentar este efeito<sup>[16]</sup>. Quando um efeito externo, como uma tensão, tração uniforme, campo elétrico estático ou de baixa frequência, é aplicado em um cristal, deformações são produzidas no mesmo. Essas deformações dependem da simetria do cristal e da direção na qual o efeito é aplicado, enquanto que a magnitude das deformações depende do valor do coeficiente piezelétrico correspondente. Na determinação dos coeficientes piezelétricos é mais vantajoso usar o efeito piezelétrico inverso, devido ao fato de ser mais fácil produzir um campo elétrico uniforme do que uma tensão uniforme.

A difração de raios-X começou a ser usada na determinação destes coeficientes piezelétricos após Bhalla, Bose, White e Cross<sup>[17]</sup> terem determinado a deformação elástica induzida em um cristal piezelétrico por um campo elétrico estático. Cinco anos depois, Barsch<sup>[18]</sup> derivou as equações necessárias para a determinação dos coeficientes piezelétricos a partir da difração de Raios-X, onde essas equações relacionam a mudança no ângulo de Bragg em função do campo aplicado, para todas as 20 classes cristalinas que exibem esse efeito.

Os métodos convencionais que utilizam raios-X na determinação dos coeficientes piezelétricos são aqueles que envolvem apenas dois feixes (incidente e primário difratado). Estes métodos utilizam varreduras  $\omega$  (curvas de rocking) e varreduras  $\theta/2\theta$  convencionais, e apresentam uma desvantagem devido ao fato de ser necessário uma amostra orientada e cortada numa direção específica, para a determinação de cada coeficiente.

## 1.5 Difração múltipla de raios-X

A difração múltipla é uma técnica que está sendo cada vez mais usada na caracterização de materiais<sup>[19]</sup> por estar intimamente relacionada à simetria da rede cristalina, podendo fornecer informações bi ou tridimensionais sobre a rede. Esta técnica possui grande sensibilidade a pequenas deformações da rede, que são detectadas através das mudanças na simetria das varreduras obtidas. Na difração múltipla de raios-X, um feixe de raios-X incidente é difratado simultaneamente por mais de um conjunto de planos cristalográficos. Na geometria desenvolvida por Renninger<sup>[20]</sup>, esta condição é obtida alinhando-se um plano, chamado de primário, para difratar o feixe incidente e, em seguida, o cristal é rotacionado em torno da normal à esse plano

por um ângulo  $\phi$ . Devido a essa rotação outros planos dentro do cristal, denominados secundários, irão difratar simultaneamente com o primário. Como há mais de um plano em condição de difração, é possível obter informações tridimensionais sobre a rede cristalina. Ao diagrama obtido, por essa rotação, dá-se o nome de varredura Renninger, que será discutida em detalhes mais adiante.

A difração múltipla de raios-X tem sido aplicada na obtenção precisa dos parâmetros de rede de monocristais<sup>[21, 22]</sup>, no estudo de perfeição cristalina, como por exemplo, na resolução de distorções tetragonais induzidas pelo crescimento em componentes optoeletrônicos<sup>[23 - 27]</sup>, em experiências para a caracterização de sistemas heteroepitaxiais usando radiação síncrotron<sup>[28 - 32]</sup> e no estudo de transições de fase<sup>[33]</sup>. Em 1998, foi desenvolvido um método baseado na difração múltipla de raios-X usando a radiação síncrotron que permitiu a determinação de coeficientes piezelétricos de vários materiais cristalinos<sup>[34 - 38]</sup>. Além disso, o método apresenta grande versatilidade, pois, a partir de apenas três medidas de três amostras e sal de rochelle cortadas em direções adequadas, todos os coeficientes piezelétricos foram determinados<sup>[39]</sup>.

## 1.6 Objetivos

Neste trabalho, pretende-se utilizar o método baseado na técnica de difração múltipla de raios-X usando radiação síncrotron na determinação dos coeficientes piezelétricos da L-histidina Hidroclorídrica Monohidratada. Para a determinação destes coeficientes, as distorções produzidas na rede cristalina deste cristal, quando submetido a um campo elétrico externo, serão obtidas através da variação na posição do pico de difração múltipla (pico secundário). Além disso, pretende-se usar a difração múltipla, com a escolha adequada dos picos secundários, para a determinação dos parâmetros de rede da L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O pura e dopada com Ni<sup>+2</sup> e, analisar o efeito da impureza na rede através das varreduras Renninger para o cristal puro e dopado. Finalmente, espera-se também medir os coeficientes piezelétricos do cristal de L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O dopado com Ni<sup>2+</sup>.

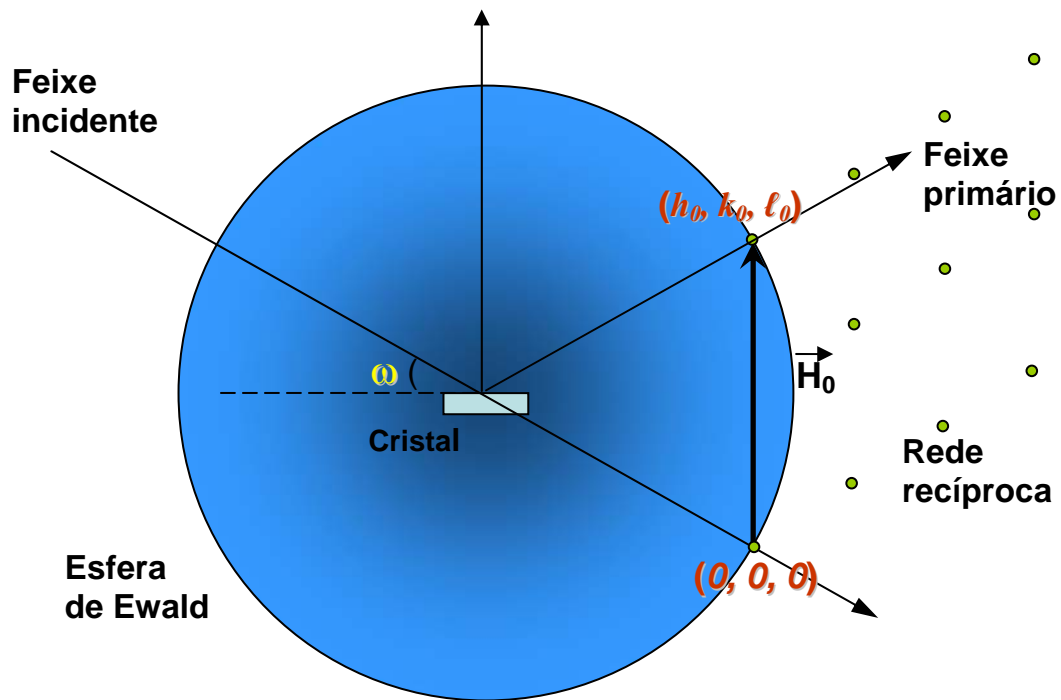
## 2. Teoria

---

Neste capítulo apresenta-se o fenômeno de difração múltipla de raios-X, seus conceitos, nomenclatura, geometria envolvida no fenômeno, a equação da posição dos picos de difração múltipla no diagrama Renninger e, como a partir dessa equação são desenvolvidas as expressões que relacionam as mudanças nas posições desses picos com as mudanças nos parâmetros de rede do cristal de L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O. Também, é mostrada a relação entre estas expressões da difração múltipla com os coeficientes piezelétricos.

## 2.1 Difração Múltipla de Raios-X

Para entender o fenômeno de difração múltipla vamos primeiro discutir a difração de raios-X considerada padrão ou normal que envolve dois feixes, um incidente e outro difratado. Para isso, vamos utilizar a representação da Esfera de Ewald<sup>[19]</sup> no espaço recíproco. Esta esfera possui raio igual a  $1/\lambda$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente. Um feixe incidente de raios-X é difratado sempre que dois nós da rede recíproca estiverem tocando a Esfera de Ewald ao mesmo tempo, como pode ser visto na figura 2.1. Ela mostra o vetor recíproco primário  $\vec{H}_0$ , normal ao plano difratante, que é definido pela origem da rede recíproca  $(0, 0, 0)$  e pelo nó primário  $(h_0, k_0, \ell_0)$ , ambos tocando a esfera de Ewald simultaneamente.

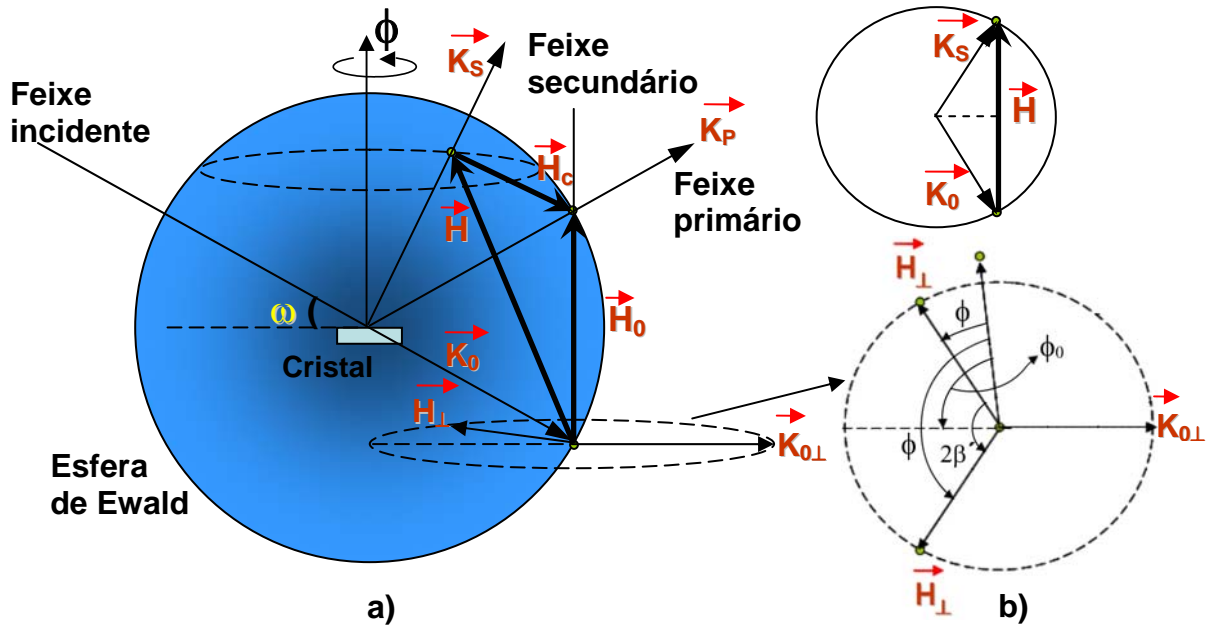


**Figura 2.1:** Representação da difração de raios-X para o caso de dois feixes.

Através da representação da esfera de Ewald podemos chegar à lei de Bragg, já que,  
 $\sin \omega = \frac{H_0/2}{1/\lambda}$  e  $H_0 = 1/d_{hkl}$ . Desta forma:

$$2d_{hkl} \sin \omega = \lambda, \quad (\text{Lei de Bragg}). \quad (2.1)$$

A difração múltipla é obtida quando um feixe incidente satisfaz simultaneamente a lei de Bragg para mais de uma família de planos cristalográficos. Para obter sistematicamente a difração múltipla, Renninger desenvolveu uma geometria em que o cristal é alinhado de forma que os planos primários entrem em condição de difração e, em seguida, é feita uma rotação, no ângulo azimutal ( $\phi$ ), em torno da normal à esses planos. Essa rotação equivale a girar toda a rede recíproca em torno do vetor  $\vec{H}_0$  e deixar o cristal fixo. Com isso, outros nós que representam planos secundários ( $h, k, \ell$ ) irão tocar a esfera de Ewald, ou seja, estes planos entrarão em condição de difração simultaneamente com o plano primário, como pode ser visto na figura 2.2a. Observa-se, também nessa figura, que os nós primário e secundário definem um outro vetor da rede recíproca  $\vec{H}_c = \vec{H} - \vec{H}_0$ , chamado de acoplamento. Os planos de acoplamento ( $h - h_0, k - k_0, \ell - \ell_0$ ) são responsáveis por re-espalhar o feixe secundário na direção do feixe primário, isto é, na direção do detector.



**Figura 2.2:** a) Representação da difração múltipla de raios-X para o caso de três feixes.  
 b) Esquema mostrando as componentes dos vetores  $\vec{H}$  e  $\vec{K}_0$  perpendiculares ao vetor  $\vec{H}_0$ .

A varredura obtida com o monitoramento da intensidade do feixe primário durante a rotação em  $\phi$ , é chamada de varredura Renninger (RS)<sup>[20]</sup>. A interação entre os feixes primário e secundário acontece com a transferência de energia através dos planos de acoplamento, que são os responsáveis por redirecionar a energia do feixe secundário para o primário, gerando assim, os picos positivos (chamados de umweganregung) ou do primário para o secundário gerando os picos negativos (aufhellung) na varredura Renninger.

Uma característica particular e de grande utilidade das varreduras Renninger são os espelhos de simetria observados, cujo número está relacionado com a simetria do plano primário e, também, com a rotação em  $\phi$ , cuja simetria se dá quando um ponto da rede recíproca toca a esfera de Ewald na entrada e na saída da mesma, estabelecendo assim, um plano de simetria no plano da figura 2.2a.

A posição angular dos picos secundários detectados em relação aos espelhos é extremamente sensível às mudanças na simetria da rede e às pequenas mudanças nos parâmetros de rede e servem, em todos os casos, como posição de referência para a determinação de

deformações na rede cristalina. Devido a essa sensibilidade pode-se utilizar a difração múltipla para estudar transições de fase em cristais e, também, determinar os coeficientes piezelétricos de materiais sob a ação de campos elétricos. Esta técnica já foi utilizada, com sucesso, na determinação dos coeficientes piezelétricos de alguns cristais: mNA<sup>[34]</sup>, MBANP<sup>[35]</sup>, Sal de Rochelle<sup>[36, 39]</sup> e L-arginina.HCl.H<sub>2</sub>O<sup>[37, 38]</sup>.

No diagrama Renninger, o ângulo  $\phi$  é aquele com o qual se deve girar o cristal a partir de uma origem pré-fixada, considerando um vetor de referência perpendicular à normal da superfície do cristal e na direção do feixe incidente, até que um nó da rede recíproca toque a esfera de Ewald.

Através da Figura 2.2b, é possível demonstrar como obter a posição do pico secundário de difração múltipla no diagrama Renninger, como já foi demonstrado por Cole, Chambers e H. Dunn<sup>[40]</sup>.

Da geometria na Figura 2.2 b), temos que

$$\cos \beta' = -\frac{\vec{H}_{\perp} \cdot \vec{K}_{0\perp}}{|\vec{H}_{\perp}| |\vec{K}_{0\perp}|} \quad (2.2)$$

onde:  $\vec{H}_{\perp} = \vec{H} - \vec{H}_{\parallel}$  e  $\vec{K}_{0\perp} = \vec{K}_0 - \vec{K}_{0\parallel}$ .

Sabendo que  $\vec{H}_{\parallel} = \left( \vec{H} \cdot \frac{\vec{H}_0}{H_0^2} \right) \vec{H}_0$  e  $\vec{K}_{\parallel} = -\frac{\vec{H}_0}{2}$

são as componentes dos vetores  $\vec{H}$  e  $\vec{K}_0$  paralelas ao vetor primário  $\vec{H}_0$ . Então

$$\vec{H}_{\perp} = \vec{H} - \left( \vec{H} \cdot \frac{\vec{H}_0}{H_0^2} \right) \vec{H}_0 \quad \text{e} \quad (2.3)$$

$$\vec{K}_{0\perp} = \vec{K}_0 + \frac{\vec{H}_0}{2} \quad (2.4)$$

Substituindo as equações (2.3) e (2.4) na equação (2.2), temos que



$$\cos \beta' = - \frac{\vec{H} \cdot \vec{K}_0 + \vec{H} \cdot \frac{\vec{H}_0}{2} - \left( \vec{H} \cdot \frac{\vec{H}_0}{\vec{H}_0^2} \right) \vec{H}_0 \cdot \vec{K}_0 - \vec{H} \cdot \frac{\vec{H}_0}{2}}{\sqrt{H^2 - H_{\parallel}^2} \sqrt{\frac{1}{\lambda^2} - \frac{H_0^2}{4}}} . \quad (2.5)$$

Da Figura 2.2b, vemos que

$$\vec{H} \cdot \vec{K}_0 = -\frac{H^2}{2} \quad \text{e} \quad (2.6)$$

$$H_0 \cdot K_0 = -\frac{H_0^2}{2} . \quad (2.7)$$

Agora, substituindo as equações (2.6) e (2.7) em (2.5), obtemos a equação para a posição angular do pico de difração múltipla na varredura Renninger

$$\cos \beta' = \frac{1}{2} \frac{\left( H^2 - \vec{H} \cdot \vec{H}_0 \right)}{\sqrt{H^2 - H_{\parallel}^2} \sqrt{\frac{1}{\lambda^2} - \frac{H_0^2}{4}}} \quad (2.8)$$

onde, podemos ver, também da Figura 2.2b, que  $\phi = \phi_0 \mp \beta'$ . Nota-se que  $2\beta'$  é o ângulo que o vetor  $\vec{H}_{\perp}$  faz desde a sua entrada na esfera de Ewald até a sua saída.

### 2.1.1 Posição dos picos de difração múltipla para o cristal de L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O.

A posição angular de um pico de difração múltipla correspondendo a um plano secundário qualquer e para um comprimento de onda fixo é dado pela equação (2.8). O vetor  $\vec{H}$  é dado por

$$\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + \ell\vec{c}^* \quad (2.9)$$

onde  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  e  $\vec{c}^*$  são os vetores recíprocos, e são dados por

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V}, \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{V} \text{ e } \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V} \quad (2.10)$$

e  $V = \vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}$  é o volume da célula unitária.

Para um cristal ortorrômbico como a L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O os vetores primário e secundário são escritos como

$$\vec{H}_0 = \frac{h_0}{a} \hat{a} + \frac{k_0}{b} \hat{b} + \frac{\ell_0}{c} \hat{c} \text{ e } \vec{H} = \frac{h}{a} \hat{a} + \frac{k}{b} \hat{b} + \frac{\ell}{c} \hat{c} \quad (2.11)$$

onde  $\hat{a}$ ,  $\hat{b}$  e  $\hat{c}$  são os vetores unitários na direção de  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  e  $\vec{c}$ , respectivamente.

Considerando como primária um reflexão do tipo  $(h_0 \ 0 \ 0)$ , a posição do pico de difração múltipla é dada por:

$$\cos \beta' = \frac{\lambda \left( \frac{h(h-h_0)}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{\ell^2}{c^2} \right)}{\sqrt{\left( \frac{k^2}{b^2} + \frac{\ell^2}{c^2} \right) \left( 4 - \frac{h_0^2 \lambda^2}{a^2} \right)}} \quad (2.12)$$

## 2.2 Piezeletricidade

### 2.2.1 Efeito Piezelétrico Inverso

Uma das condições básicas para que um cristal seja piezelétrico é que ele não possua centro de simetria, uma vez que essa propriedade física tem sua origem justamente na anisotropia do cristal, ou seja, no fato da resposta do material a um estímulo externo não ser a mesma em todas as direções.

Ao ser tensionado, um material piezelétrico passará a apresentar uma polarização elétrica  $P_i$  ou uma mudança na polarização ( $\Delta P_i = P_i - P_o$ ), se o material tiver uma polarização espontânea  $P_o$ , tal que:

$$P_i = d_{ilm} \sigma_{lm}, \quad (2.13)$$

onde  $i$ ,  $\ell$  e  $m$  variam de 1 a 3 e  $\sigma_{lm}$  é a tensão aplicada. Este é o Efeito Piezelétrico Direto e ao coeficiente  $d_{ilm}$ , que relaciona a tensão com a mudança na polarização, dá-se o nome de coeficiente piezelétrico. Este coeficiente se transforma como um tensor de ordem 3 sob uma transformação de eixos, possuindo assim,  $3^3 = 27$  elementos independentes.

A partir da equação (2.13) podemos esperar que a aplicação de um campo elétrico externo,  $E_i$ , em um material piezelétrico irá fazê-lo sofrer uma deformação  $\varepsilon_{lm}$ , dada por

$$\varepsilon_{lm} = d_{ilm} E_i, \quad (2.14)$$

onde  $d_{ilm}$  é o coeficiente piezelétrico. Este é o Efeito Piezelétrico Inverso e, é ele que iremos abordar neste trabalho.

Para escrever o tensor piezelétrico na notação matricial e usando as propriedades de simetria do cristal,  $(\ell m)$  é abreviado por  $j$ , onde  $j$  varia de 1 a 6, assim

$$i11 \rightarrow i1, \quad i22 \rightarrow i2, \quad i33 \rightarrow i3, \quad (2.15)$$

$$i23, i32 \rightarrow i4, \quad i13, i31 \rightarrow i5, \quad i12, i21 \rightarrow i6,$$

onde  $i$  é o primeiro índice dos coeficientes e varia de 1 a 3. Desta forma, o número de coeficientes independentes é reduzido de 27 para 18. Portanto, as equações (2.13) e (2.14) podem ser escritas da seguinte forma

$$P_i = d_{ij} \sigma_j \text{ e} \quad (2.16)$$

$$\varepsilon_j = d_{ij} E_i, \quad (2.17)$$

com  $i = 1, 2, 3$  e  $j = 1, 2, \dots, 6$ . As relações acima mostram que o efeito piezelétrico é linear.

O número de coeficientes independentes pode ser reduzido ainda mais, dependendo da simetria da célula unitária do material a ser estudado. Para o caso de um material ortorrômbico, pertencente ao grupo pontual 222, existem 3 coeficientes independentes<sup>[41]</sup>. Esta simetria e o grupo pontual foram escolhidos pelo fato da L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O pertencer a eles. Então, o tensor piezelétrico desse material, escrito na notação matricial introduzida por Voigt<sup>[42]</sup>, possui a forma

$$\begin{pmatrix} \bar{E}_x \\ \bar{E}_y \\ \bar{E}_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} [100] & [010] & [001] & [011] & [101] & [110] \\ 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix}$$

onde  $\bar{E}_x, \bar{E}_y$  e  $\bar{E}_z$  são os campos elétricos aplicados nas direções dos eixos cartesianos  $\vec{X}, \vec{Y}$  e  $\vec{Z}$ , respectivamente.

As linhas desta matriz dão as direções dos eixos piezelétricos em que o campo elétrico deve ser aplicado, e as colunas mostram as direções cristalográficas em que o efeito piezelétrico

deve ser observado. É importante observar que os eixos piezelétricos são sempre ortogonais mas, os eixos cristalográficos nem sempre o são. Adotamos aqui a convenção recomendada em “Standards on Piezoelectric Crystals”<sup>[43]</sup>. Desta forma, para o cristal de L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O, que é ortorrômbico, os eixos piezelétricos  $\vec{X}, \vec{Y}$  e  $\vec{Z}$  são paralelos aos eixos cristalográficos  $\vec{a}, \vec{b}$  e  $\vec{c}$ , respectivamente.

Assim, um campo elétrico aplicado na direção  $\vec{E}_x$  irá produzir efeitos na direção cristalográfica [0 1 1] e campos aplicados nas direções  $\vec{E}_y$  e  $\vec{E}_z$  irão produzir efeitos nas direções [1 0 1] e [1 1 0], respectivamente. A magnitude do efeito em cada direção é proporcional ao coeficiente piezelétrico correspondente. Então, para determinar os coeficientes piezelétricos de qualquer material, é necessário conhecer seu tensor piezelétrico, aplicar o campo elétrico e procurar por efeitos nas direções apropriadas.

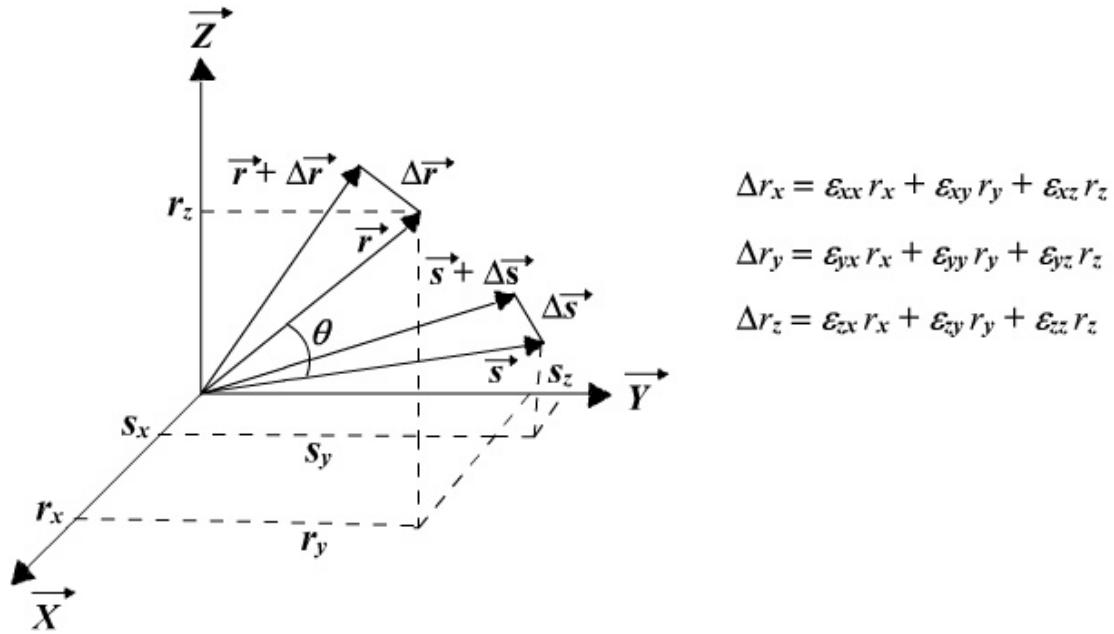
### 2.2.2 Deformações induzidas por um campo elétrico externo

Nesta seção, iremos relacionar a tensão produzida pelo campo elétrico externo com a variação nos parâmetros de rede da célula unitária cristalina, ou seja, a deformação induzida pelo campo elétrico.

Seja {X, Y, Z} um conjunto ortogonal de eixos e  $\vec{r} = \{r_x, r_y, r_z\} \equiv \{r_i\}$  um vetor ligando dois pontos quaisquer no interior do cristal. Esses pontos podem representar dois átomos ou dois pontos particulares da rede cristalina. Quando o cristal está sob tensão, as posições relativas de dois pontos mudam de forma que  $\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \Delta\vec{r}$ , como mostra a Figura 2.3. As mudanças fracionais nas componentes de  $\vec{r}$  definem as componentes do tensor tensão,  $\varepsilon_{ij}$ . Assim, podemos escrever:

$$\Delta r_i = \varepsilon_{ij} r_j \quad (2.18)$$

onde  $\Delta r_i$  é mudança fracional nas componentes do vetor  $\vec{r}$ .



**Figura 2.3:** Efeito da aplicação de uma tensão mecânica em dois vetores  $\vec{r}$  e  $\vec{s}$  quaisquer no interior do cristal, onde,  $\theta$  é o ângulo entre eles.

A mudança no comprimento de um vetor pode ser obtida diferenciando-se o seu módulo ao quadrado:

$$r^2 = r_i r_i \rightarrow 2r(\Delta r) = r_i (\Delta r_i) + \Delta r_i (r)_i = 2r_i \Delta r_i \rightarrow \Delta r = \frac{r_i}{r} \Delta r_i. \quad (2.19)$$

Substituindo a equação (2.18) em (2.19), temos

$$\Delta r = \frac{r_i r_j}{r} \varepsilon_{ij} \quad (2.20)$$

Esta equação dá a mudança no comprimento de um vetor  $\vec{r}$  qualquer em função da tensão  $\varepsilon_{ij}$ .

O ângulo  $\theta$  entre dois vetores quaisquer  $\vec{r}$  e  $\vec{s}$  é definido a partir do produto escalar entre eles:

$$\vec{r} \cdot \vec{s} = r_x s_x + r_y s_y + r_z s_z = r_i s_i = r s \cos \theta. \quad (2.21)$$

Assim,

$$\cos \theta = \frac{r_i s_i}{r s}. \quad (2.22)$$

Diferenciando a equação (2.22), temos

$$-\text{sen} \theta \Delta \theta = \frac{r s (r_i \Delta s_i + s_i \Delta r_i) - r_i s_i (r \Delta s + s \Delta r)}{(r s)^2}. \quad (2.23)$$

Agora, usando as equações (2.18), (2.20) e (2.22) podemos substituir os fatores  $r_i s_i / r s$ ,  $\Delta s_i$  e  $\Delta r_i$  e  $\Delta s$  e  $\Delta r$  na equação (2.23), de forma que

$$\begin{aligned} -\text{sen} \theta \Delta \theta &= \frac{1}{r s} \left[ (r_i \varepsilon_{ij} s_j + s_i \varepsilon_{ij} r_j) - \cos \theta \left( \frac{r s_i s_j}{s} \varepsilon_{ij} + \frac{s r_i r_j}{r} \varepsilon_{ij} \right) \right] = \\ &= \left[ \frac{r_i s_j + s_i r_j}{r s} - \frac{\cos \theta}{r s} \left( \frac{r^2 s_i s_j + s^2 r_i r_j}{r s} \right) \right] \varepsilon_{ij} \end{aligned} \quad (2.24)$$

Desta forma obtemos a equação

$$\Delta \theta = \frac{-1}{\text{sen} \theta} \left[ \frac{r_i s_j + s_i r_j}{r s} - \frac{\cos \theta}{r s} \left( \frac{r^2 s_i s_j + s^2 r_i r_j}{r s} \right) \right] \varepsilon_{ij}, \quad (2.25)$$

que dá a mudança no ângulo entre dois vetores quaisquer  $\vec{r}$  e  $\vec{s}$ , em função da tensão  $\varepsilon_{ij}$ .

### 2.2.3 Análise das tensões para o cristal de L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O

Para um cristal ortorrômbico, que é o caso do cristal de L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O, escreveremos os vetores que representam os eixos cristalográficos em um referencial ortogonal, como:

$$\begin{aligned}\vec{a} &= (a_x, a_y, a_z) = (a, 0, 0), \\ \vec{b} &= (0, b, 0) \text{ e} \\ \vec{c} &= (0, 0, c).\end{aligned}\tag{2.26}$$

Da equação (2.20) temos que, as mudanças no comprimento dos vetores  $\vec{a}, \vec{b}$  e  $\vec{c}$ , que definem a célula unitária, são:

$$\Delta a = a \varepsilon_{xx}, \tag{2.27}$$

$$\Delta b = b \varepsilon_{yy} \text{ e} \tag{2.28}$$

$$\Delta c = c \varepsilon_{zz}. \tag{2.29}$$

As mudanças nos ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  da célula unitária são obtidas da equação (2.25), onde, para esse caso,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Logo,

$$-\Delta\alpha = 2\varepsilon_{yz}, \tag{2.30}$$

$$-\Delta\beta = 2\varepsilon_{xz} \text{ e} \tag{2.31}$$

$$-\Delta\gamma = 2\varepsilon_{xy}. \tag{2.32}$$



## 2.2.4 Relação entre as deformações induzidas pelo campo elétrico e os coeficientes piezelétricos

Vamos, agora, relacionar a deformação da célula unitária com os coeficientes piezelétricos do cristal de L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O, com o auxílio da equação (2.17). Como este cristal pertence ao grupo pontual 222 a equação (2.17) é escrita na forma matricial, da seguinte maneira:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ 2\varepsilon_{yz} \\ 2\varepsilon_{zx} \\ 2\varepsilon_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}. \quad (2.33)$$

a) Para  $\vec{E} = E_x \hat{x}$ , as deformações provocadas na rede são:

$$\varepsilon_{yz} = \frac{1}{2} d_{14} E_x \quad (2.34)$$

e substituindo a equação (2.30), teremos

$$d_{14} = -\frac{1}{E_x} \Delta \alpha. \quad (2.35)$$

b) Para  $\vec{E} = E_y \hat{y}$ , as deformações provocadas na rede são:

$$\varepsilon_{xz} = \frac{1}{2} d_{25} E_y \quad (2.36)$$

e substituindo a equação (2.31), teremos

$$d_{25} = -\frac{1}{E_y} \Delta \beta. \quad (2.37)$$

c) Para  $\vec{E} = E_z \hat{z}$ , as deformações provocadas na rede são:

$$\varepsilon_{xy} = \frac{1}{2} d_{36} E_z \quad (2.38)$$

e substituindo a equação (2.32), teremos

$$d_{36} = -\frac{1}{E_z} \Delta\gamma. \quad (2.39)$$

As equações (2.35), (2.37) e (2.39) relacionam a deformação na célula unitária, por aplicação do campo elétrico externo, com os coeficientes piezelétricos do cristal de L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O.

### **2.2.5 Relação entre a deformação nos parâmetros de rede e a variação na posição do pico secundário**

Quando é aplicado um campo elétrico no cristal de L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O ele sofrerá deformações apenas nos ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  da célula unitária, dependendo da direção de aplicação do campo. Para obter o valor dessas deformações consideraremos que o cristal sofre uma deformação monoclinica. Desta forma, a equação do pico de difração múltipla, que antes não dependia de  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , irá depender desses ângulos. Assim, podemos relacionar a deformação nos parâmetros de rede com a variação na posição do pico secundário. Para isso analisaremos os casos de aplicação do campo nas direções  $E_x$ ,  $E_y$  e  $E_z$  separadamente.

a) Aplicação do campo  $\vec{E} = E_x \hat{x}$ .

Com a aplicação do campo na direção do eixo x o ângulo que sofrerá a deformação será o  $\alpha$ , então, consideraremos  $\beta = \gamma = 90^\circ$  e  $\alpha \neq 90^\circ$ . Neste caso podemos usar uma reflexão primária do tipo  $(00\ell_0)$  e uma secundária  $(0kk)$  para determinar o coeficiente piezelétrico. Portanto, a posição do pico para esse caso será dada por:

$$\cos \beta' = \frac{\lambda(c^2 k + b^2(k - \ell_0) + c b(2k - \ell_0) \cos \alpha)}{b c \sin \alpha \sqrt{(4c^2 - \ell_0^2 \lambda^2)}} = f(b, c, \alpha) \quad (2.40)$$

Derivando a equação acima obtemos:

$$\Delta \alpha = -\frac{f}{f'} \tan(\mp \phi^{0kk} \pm \phi_0^{0kk}) \Delta(\mp \phi^{0kk} \pm \phi_0^{0kk}) \quad (2.41)$$

Agora, substituindo essa equação em (2.35) teremos:

$$d_{14} = \frac{f}{f'} \frac{\tan(\mp \phi^{0kk} \pm \phi_0^{0kk}) \Delta(\mp \phi^{0kk} \pm \phi_0^{0kk})}{E_x} \quad (2.42)$$

b) Aplicação do campo  $\vec{E} = E_y \hat{y}$ .

Neste caso, o parâmetro que sofrerá a deformação será o  $\beta$ . Então, teremos  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  e  $\beta \neq 90^\circ$  e utilizaremos como primária e secundária as reflexões do tipo  $(h_0 0 0)$  e  $(h 0 h)$ , respectivamente. Então a posição do pico secundário será dada por:

$$\cos \beta' = \frac{\lambda(a^2 h + c^2(h - h_0) + a c(2h - h_0) \cos \beta)}{a c \sin \beta \sqrt{4a^2 - h_0^2 \lambda^2}} = f(a, c, \beta) \quad (2.43)$$

Derivando a equação (2.43), teremos:

$$\Delta\beta = -\frac{f}{f'} \tan\left(\mp\phi^{h0h} \pm \phi_0^{h0h}\right) \Delta\left(\mp\phi^{h0h} \pm \phi_0^{h0h}\right) \quad (2.44)$$

Substituindo a equação (2.44) em (2.37), obtemos:

$$d_{25} = \frac{f}{f'} \frac{\tan\left(\mp\phi^{h0h} \pm \phi_0^{h0h}\right) \Delta\left(\mp\phi^{h0h} \pm \phi_0^{h0h}\right)}{E_y} \quad (2.45)$$

c) Aplicação do campo  $\vec{E} = E_z \hat{z}$ .

Neste caso, o parâmetro que sofrerá a deformação será o  $\gamma$ . Então, teremos  $\alpha = \beta = 90^\circ$  e  $\gamma \neq 90^\circ$  e utilizaremos como primária e secundária as reflexões do tipo  $(h_0 \ 0 \ 0)$  e  $(h \ h \ 0)$ , respectivamente. Então, a posição do pico secundário será dada por:

$$\cos\beta' = \frac{\lambda\left(a^2h + b^2(h - h_0) + ab(2h - h_0)\cos\gamma\right)}{ab\sin\gamma\sqrt{4a^2 - h_0^2\lambda^2}} = f(a, b, \gamma) \quad (2.46)$$

Derivando a equação (2.46), teremos:

$$\Delta\gamma = -\frac{f}{f'} \tan\left(\mp\phi^{hh0} \pm \phi_0^{hh0}\right) \Delta\left(\mp\phi^{hh0} \pm \phi_0^{hh0}\right) \quad (2.47)$$

Substituindo a equação (2.47) em (2.39), obtemos:

$$d_{36} = \frac{f}{f'} \frac{\tan\left(\mp\phi^{hh0} \pm \phi_0^{hh0}\right) \Delta\left(\mp\phi^{hh0} \pm \phi_0^{hh0}\right)}{E_z} \quad (2.48)$$

Com as equações (2.42), (2.45) e (2.48) podemos determinar os coeficientes  $d_{14}$ ,  $d_{25}$  e  $d_{36}$  através da variação na posição dos picos secundários correspondentes às reflexões  $(0 \ k \ k)$ ,  $(h \ 0 \ h)$  e  $(h \ h \ 0)$ , respectivamente.

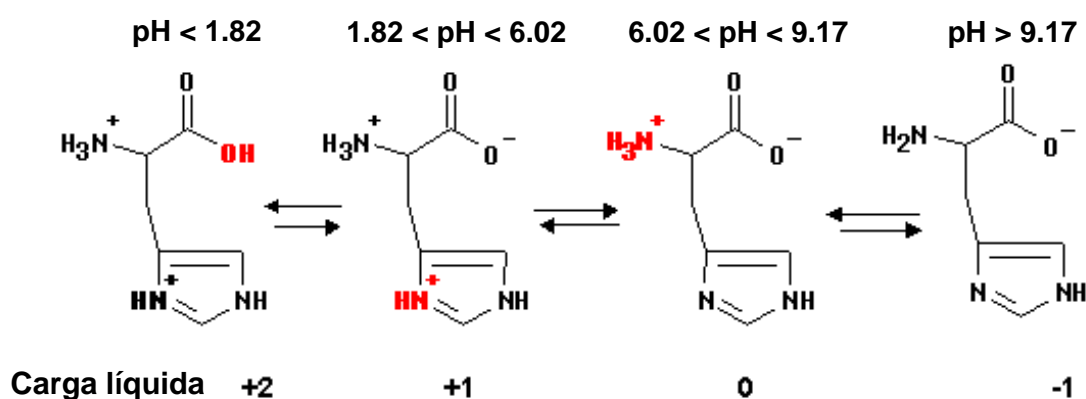
### 3. Experimental

---

Neste capítulo são apresentados os detalhes do crescimento e preparação das amostras e suas características cristalográficas. Também são apresentados os detalhes da caracterização das amostras, a geometria da montagem utilizada para as medidas com radiação síncrotron (Estação XRD1 – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas) e a montagem para a aplicação de campo elétrico.

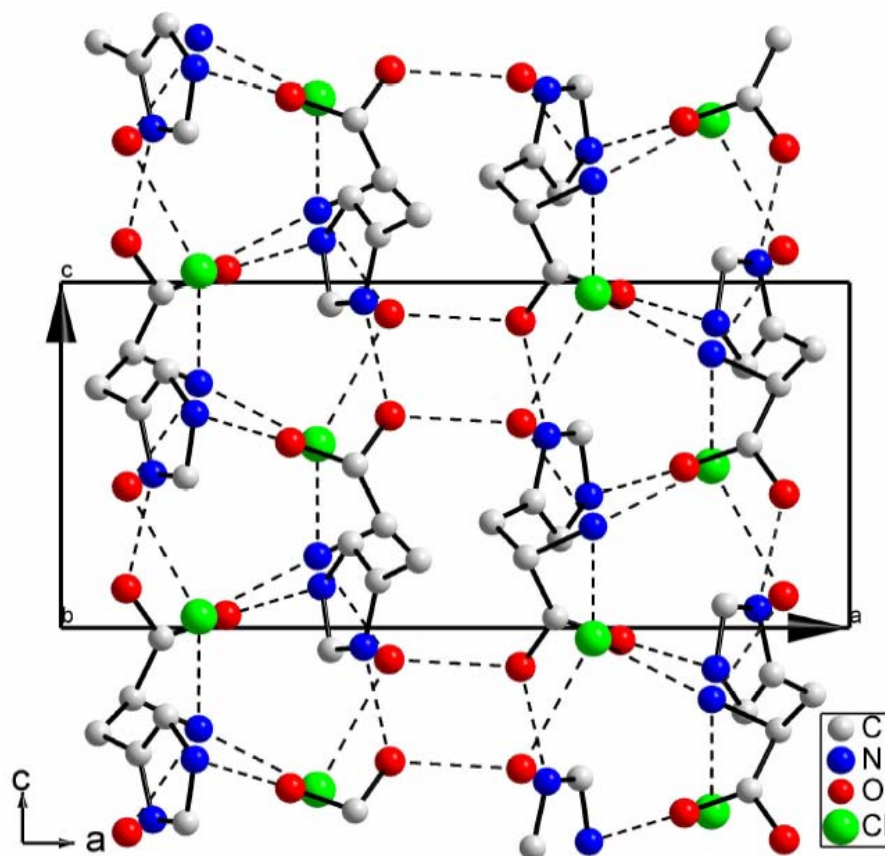
### 3.1 Dados estruturais do cristal de L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O

O cristal de L-histidina hidrocloreídrica monohidratada (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>.Cl<sup>-</sup>.H<sub>2</sub>O) cristaliza-se na estrutura ortorrômbica, com grupo espacial P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, com quatro moléculas por célula unitária e com os seguintes parâmetros de rede: a = 15.301(3)Å, b = 8.921(2)Å, c = 6.846(2)Å<sup>[44]</sup>. A figura 3.1 mostra a carga líquida da molécula de histidina em função do pH.



**Figura 3.1:** Carga líquida da molécula de histidina em função do pH.

A figura 3.2 mostra a projeção da estrutura do cristal de L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O, no plano (0 1 0). Podemos ver que os dois átomos de nitrogênio do anel imidazol fazem pontes de hidrogênio com o grupo carboxílico de moléculas vizinhas, o que, estabelece que a fórmula do sal é  $RH^+NH_3^+COO^-.Cl^-.H_2O$ .



**Figura 3.2:** Projeção no plano (0 1 0) da estrutura do cristal de L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O. As linhas pontilhadas representam pontes de hidrogênio.

### 3.2 Crescimento do cristal de L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O pura e dopada com Ni.

Os cristais puros e dopados foram crescidos no Laboratório de Crescimento de Cristais do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará pelo método de evaporação lenta com semente.

#### 3.2.1 Preparação dos cristais puros.

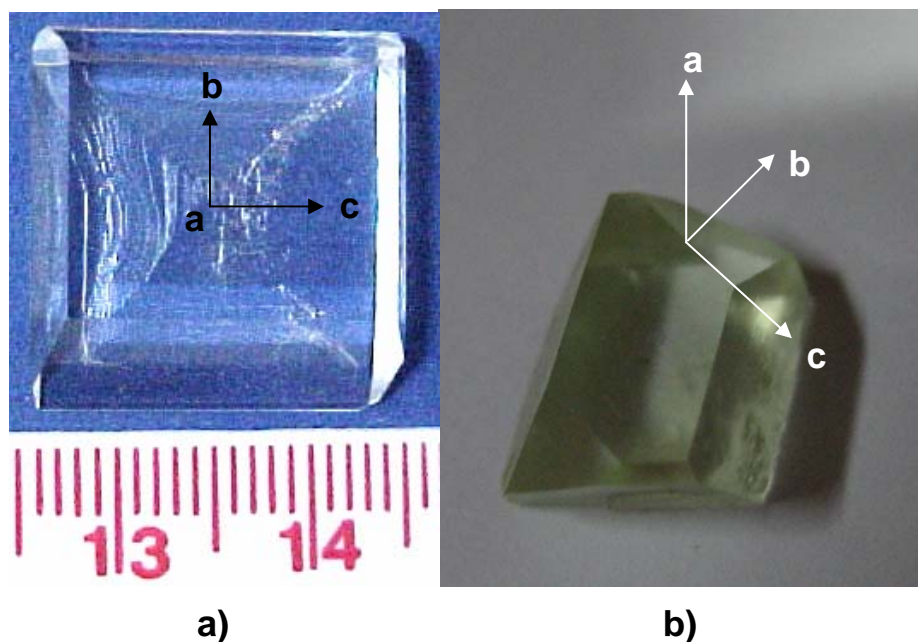
No método da evaporação lenta, uma solução saturada é preparada dissolvendo-se uma quantidade de soluto (no caso, L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O) em uma determinada quantidade de solvente (no caso, água destilada). O pH desta solução fica igual a 5. Após a dissolução, foi colocada uma

semente (pequeno cristal crescido previamente) dentro da solução e, em seguida, a solução foi parcialmente vedada com um plástico que contém alguns orifícios. Após isso, essa solução é levada para uma estufa com a temperatura mantida constante em 28°C, para que a água evapore e provoque uma supersaturação. Como foi colocada uma semente dentro da solução, essa supersaturação fará com que esse pequeno cristal aumente de tamanho. Essa semente tem o objetivo de fazer com que não apareçam outros cristais dentro da solução, favorecendo o crescimento de cristais grandes. A figura 3.3a mostra uma foto do monocristal de L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O puro.

### **3.2.2 Preparação dos cristais dopados com Ni<sup>2+</sup>**

Para obter os cristais dopados com Ni<sup>2+</sup>, também foi preparada uma solução saturada dissolvendo-se uma quantidade de L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O em uma determinada quantidade de água destilada. Mas, após a dissolução, foi adicionado 5% em massa de NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O à solução. Para esta solução o pH fica igual a 3. Em seguida foi colocada uma semente de L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O dopada com Ni<sup>2+</sup>, dentro da solução. Depois disso, a solução foi parcialmente vedada com um plástico contendo alguns orifícios e, em seguida, ela foi levada para uma estufa com a temperatura mantida constante em 28°C. A figura 3.3b mostra uma foto do monocristal de L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O dopado com Ni<sup>2+</sup>. É importante notar a mudança no hábito de crescimento e na coloração do cristal dopado com Ni<sup>2+</sup> em relação ao cristal puro onde nota-se que esta impureza causou uma diminuição na taxa de crescimento da face [1 0 0].





**Figura 3.3:** a) Cristal puro. b) Cristal dopado com  $\text{Ni}^{2+}$ .

### 3.3 Caracterização da L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O pura e dopada com $\text{Ni}^{2+}$ sob a forma de policristal usando a difração de raios-X.

Com o objetivo de caracterizar as amostras crescidas, os dados de difração de raios-X em policristais foram coletados em um difratômetro da marca PHILIPS modelo X'Pert MRD, operando a 40kV/40mA e usando radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Os padrões de difração foram realizados na geometria Bragg-Brentano, usando o modo de varredura por passos, no intervalo de  $2\theta = 10^\circ - 55^\circ$ , com o passo de  $0,02^\circ$  e com um tempo de contagem de 12s/ passo. Durante as medidas, as amostras foram colocadas para oscilar verticalmente com o objetivo de minimizar os efeitos de direção preferencial.

O Método Rietveld<sup>[45, 46]</sup>, é um método de refinamento de estruturas cristalinas analisadas sob a forma de pó, onde, é feito o uso de dados de difração de raios-X ou nêutrons. A estrutura cristalina é refinada, de forma a fazer com que o difratograma calculado, com base na estrutura cristalina previamente conhecida, se aproxime o máximo possível do difratograma observado. Assim, para cada um dos  $n$  pontos do difratograma é calculada uma intensidade  $y_i$  a qual é

comparada com a intensidade observada  $y_{oi}$ . Variações nos parâmetros, a serem refinados, podem causar variações tanto na forma quanto na intensidade dos picos. O método de Rietveld irá permitir a variação dos parâmetros de forma a fazer com que a soma do quadrado da diferença entre a intensidade observada e a calculada atinja um valor mínimo. Ou seja, os parâmetros serão refinados através do Método de Mínimos Quadrados, com a quantidade a ser minimizada dada pela equação abaixo:

$$M_y = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2, \quad (3.1)$$

onde  $y_{oi}$  é a intensidade observada,  $y_{ci}$  é a intensidade calculada e  $w_i = 1/y_{oi}$ . A soma é feita sobre todos os pontos do difratograma.

O refinamento terá chegado ao seu final quando os parâmetros não mais variarem e a função minimização (equação 3.1) atingir o valor mínimo. Essa convergência deve ser acompanhada através de alguns índices que são calculados no final de cada ciclo de refinamento. Esses índices são:  $R$  ponderado ( $R\text{-wp}$ ), “goodness of fit” ( $S$ ) e  $R_{BRAGG}$ .

$$R\text{-wp} = 100 \left\{ \frac{\sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum_i w_i (y_{oi})^2} \right\}^{\frac{1}{2}}. \quad (3.2)$$

O denominador dessa equação é exatamente a função minimização ( $M_y$ ). Esse é o índice que deve ser analisado para verificar se o refinamento está convergindo. Também se tem

$$S = \frac{R\text{wp}}{R\text{exp}} \quad (3.3)$$

onde  $R\text{exp}$  é o valor estatisticamente esperado para o  $R\text{wp}$ .  $S$  é chamado de “goodness of fit” e deve estar próximo de 1 ao final do refinamento. O  $R\text{exp}$  é dado por

$$R_{exp} = 100 \left\{ \frac{(N - P + C)}{\sum_i w_i (y_{oi})^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (3.4)$$

onde N é o número total de pontos, P é o número de parâmetros refinados e C é o número de restrições aplicadas. Para avaliar a qualidade do modelo estrutural refinado, deve-se calcular o  $R_{BRAGG}$ , que é escrito como uma função das intensidades integradas dos picos.

$$R_{BRAGG} = 100 \frac{\sum_k |I_{ok} - I_{ck}|}{\sum_k I_{ok}} \quad (3.5)$$

onde  $I_k$  é a intensidade da k-ésima reflexão de Bragg. Como a intensidade integrada está relacionada com a estrutura cristalina, esse é o índice a ser considerado ao avaliar a qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina.

### 3.4 Preparação das amostras para a aplicação de campo elétrico externo.

Primeiramente, os cristais crescidos foram orientados com o objetivo de identificar as faces naturais destes cristais. Para o cristal puro foram identificadas algumas faces naturais como: (1 0 0), (1 0 1) e (2 1 0), onde a face maior corresponde a (1 0 0). Para o cristal dopado com  $Ni^{2+}$  as faces naturais identificadas foram: (1 0 0), face maior, e (1 1 1). As figuras 3.3a e 3.3b mostram as direções dos eixos a, b e c para os cristais puro e dopado com  $Ni^{2+}$ , respectivamente.

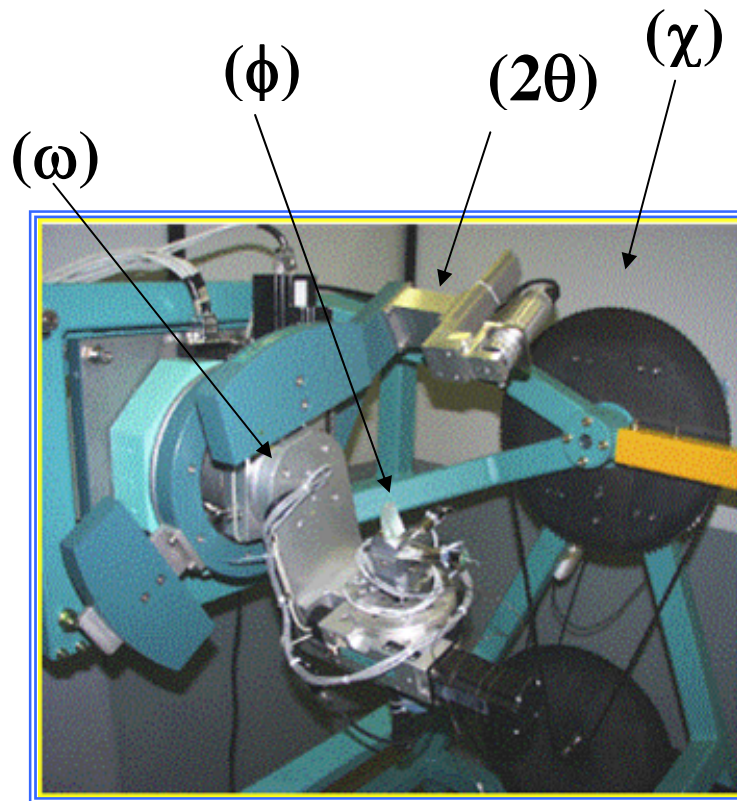
Após a orientação do cristal ele sofre polimento mecânico até alcançar o tamanho e a forma desejados. Nesse processo, usa-se, em primeiro lugar, uma lixa mais grossa (320) e vai-se diminuindo a granulometria das lixas até chegar à lixa com menor granulometria (600MH e 600LC). Com esse processo as imperfeições e riscos na superfície dos cristais são eliminados.

### 3.5 Difração múltipla com radiação síncrotron.

As experiências com a difração múltipla foram realizadas na estação XRD1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, SP. Nesta estação está instalado um difratômetro Huber 3-eixos que está fixo a uma mesa que possibilita fazer a rotação entre  $0^\circ$  e  $90^\circ$  no eixo  $\chi$ , em torno da direção do feixe incidente. Isto possibilita a realização de medidas com diferentes polarizações do feixe incidente quando é necessário. Este difratômetro permite obter varreduras Renninger de alta resolução com passos de  $0,0002^\circ$  e  $0,0005^\circ$  em  $\omega$  e  $\phi$ , respectivamente. Ele permite o estudo de cristais por difração de raios-X com técnicas convencionais de curvas de rocking ( $\omega$ ) e varreduras  $\omega/2\theta$  e com as não convencionais varreduras Renninger e mapeamento  $\omega/\phi$ , onde, os elementos giratórios ( $\omega$ ,  $\phi$  e  $2\theta$ ) possuem alta resolução. As características da estação XRD1 e a foto do difratômetro estão mostrados na Tabela 3.1 e na Figura 3.4, respectivamente.

Tabela 3.1: Características da estação XRD1 do LNLS.

|                     |   |
|---------------------|---|
| Fonte de Radiação   | Ímã defletor D12 ( $4^\circ$ ), $s y = 0,263\text{mm}$ , fluxo da amostra: $2 \times 10^9$ fotons/s.mrad @ 8KeV.  |
| Monocromador        | Dois – (2C)(1) e quatro – (4)(2) cristais com saída constante faixa de energia: Si(1 1 1) ( $2d = 6,271\text{\AA}$ ): 2,010 – 15000 KeV, Si (2 2 0)( $2d = 3,84\text{\AA}$ ): 3,300 – 18,5000 KeV, Ge (1 1 1)( $2d = 6,53\text{\AA}$ ): 1,920 – 15 KeV. |
| Sistema focalizante | Focalização sagital (10 mrad) por curvatura elástica do segundo cristal (2C).   |
| Goniometria         | Difratometria de múltiplos eixos (monocristais e multicamadas) e difratometria $\omega/2\theta$ (policristais).   |
| Detetores           | Cintilador, detector pin – diode, câmara de ionização, detector rápido.   |

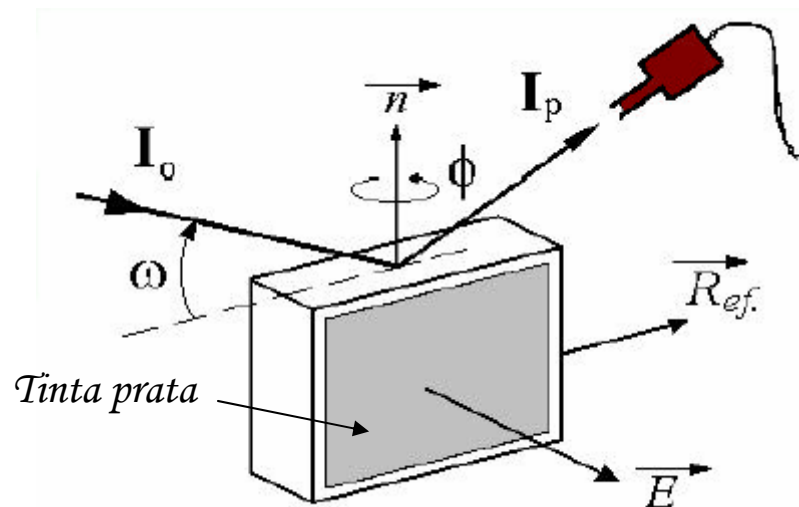


**Figura 3.4:** Goniômetro utilizado nos experimentos de DM, da estação XRD1 do LNLS.

### 3.6 Aplicação do campo elétrico

A Figura 3.5 mostra o esquema para a aplicação do campo elétrico na amostra. O campo foi gerado por uma fonte variável de tensão DC de baixa corrente elétrica. A área maior do cristal foi pintada com tinta prata e foram colocados os eletrodos, de forma a estabelecer um campo elétrico uniforme no interior da amostra.

Ainda na Figura 3.5, são mostrados os ângulos de incidência ( $\omega$ ) e o de rotação ( $\phi$ ) da amostra. O vetor  $\vec{n}$  é a normal aos planos primários escolhidos,  $\vec{E}$  é a direção de aplicação do campo elétrico,  $\vec{R}_{ef}$  representa o vetor de referência,  $I_o$  representa o feixe incidente e  $I_p$  o feixe primário difratado.



**Figura 3.5:** Esquema para a realização de varreduras  $\omega$  e  $\phi$  com a aplicação de campo elétrico.

É importante destacar que o feixe de raios-X sempre incide sobre a menor face da amostra sendo o campo aplicado na face maior, como indicado.

## 4. Resultados e Discussão

---

Neste item serão apresentados os resultados da caracterização das amostras de L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O, pura e dopada com Ni<sup>2+</sup>, por difração de raios-X sob a forma de policristais (Rietveld) e como monocristais por difração múltipla de raios-X. Também apresentamos neste capítulo, os resultados obtidos da determinação dos coeficientes piezelétricos para estes cristais usando o método baseado na difração múltipla.

## 4.1 Refinamento Rietveld

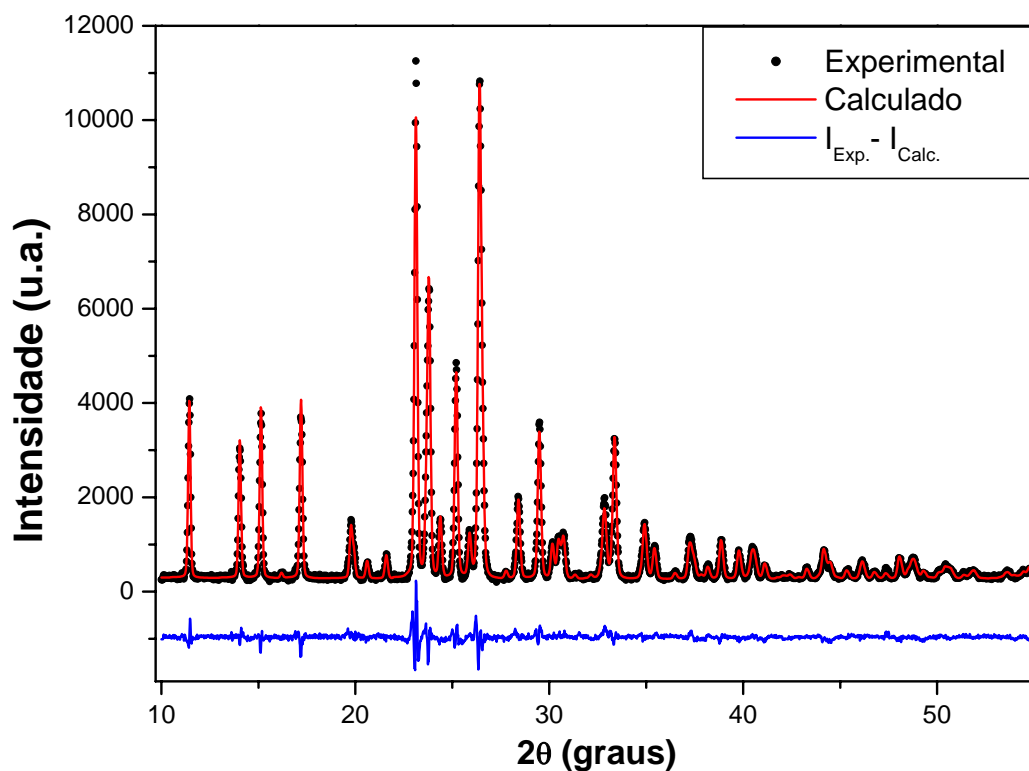
O Método Rietveld foi aplicado para o padrão de difração dos cristais de L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O puro e dopado com Ni<sup>2+</sup>. Os parâmetros refinados foram: fator de escala, deslocamento do zero para 2 $\theta$ , “background”, assimetria dos picos para baixos ângulos de difração, NA e NB (parâmetros da pseudo-Voigt), parâmetros de rede, posições atômicas, deslocamento atômico isotrópico, U, V e W (parâmetros relacionados com a largura a meia altura (FWHM) do pico) e direção preferencial. A função utilizada para o perfil do pico de difração foi uma pseudo-Voigt.

As posições atômicas e os parâmetros térmicos isotrópicos obtidos com o refinamento, para o cristal puro (índice p) e dopado (índice d), são mostrados na Tabela 4.1. Nas Figuras 4.1 e 4.2 podemos ver, respectivamente, os padrões de difração dos cristais de L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O puro e dopado com Ni<sup>2+</sup>.

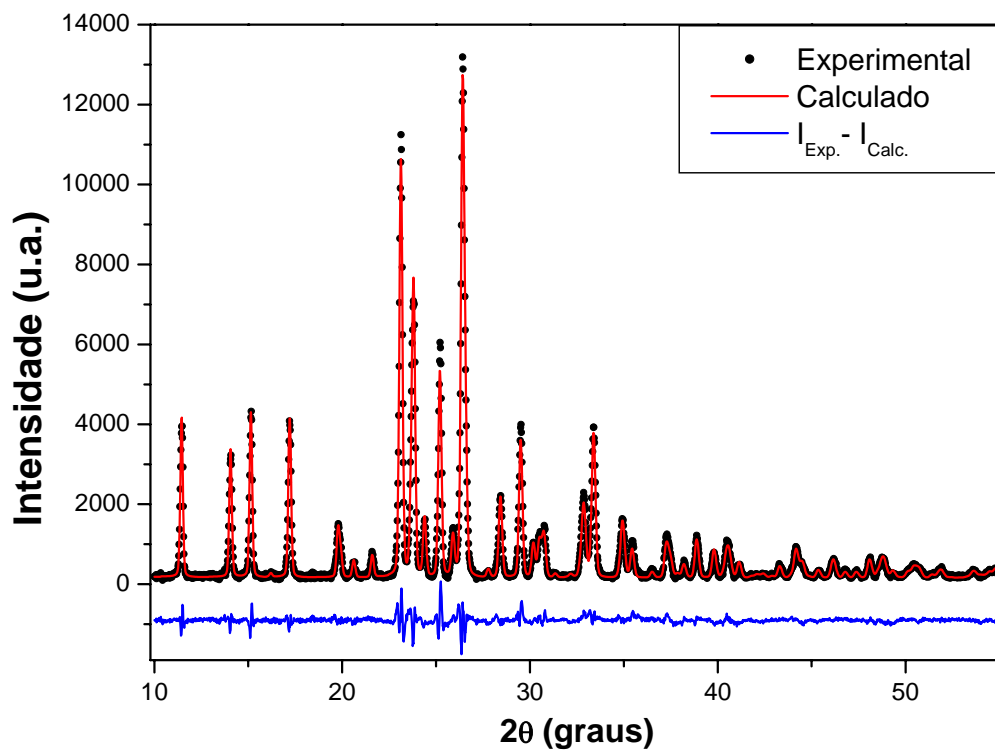
**Tabela 4.1:** Posições atômicas e os parâmetros térmicos isotrópicos obtidos com o Método Rietveld.

|           | $X_p$   | $X_d$   | $Y_p$   | $Y_d$   | $Z_p$   | $Z_d$   | $B_p$  | $B_d$   |
|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|---------|
| <b>C1</b> | 0,37380 | 0,36793 | 0,18339 | 0,18528 | 0,47613 | 0,48517 | 2,8954 | 3,8863  |
| <b>C2</b> | 0,41050 | 0,41300 | 0,09753 | 0,08926 | 0,29465 | 0,30307 | 3,2936 | 5,3813  |
| <b>C3</b> | 0,45936 | 0,45446 | 0,21918 | 0,22307 | 0,17879 | 0,19587 | 0,0000 | 0,93774 |
| <b>C4</b> | 0,40272 | 0,40296 | 0,36580 | 0,36237 | 0,14057 | 0,13717 | 9,4036 | 14,0953 |
| <b>C5</b> | 0,34282 | 0,34306 | 0,53000 | 0,52657 | 0,94047 | 0,93707 | 6,9081 | 8,8216  |
| <b>C6</b> | 0,36802 | 0,36826 | 0,47980 | 0,47637 | 0,24767 | 0,24427 | 2,1435 | 2,7183  |
| <b>N1</b> | 0,32376 | 0,33210 | 0,03785 | 0,03783 | 0,21765 | 0,21580 | 5,8142 | 6,3725  |
| <b>N2</b> | 0,38462 | 0,38486 | 0,40000 | 0,39657 | 0,94937 | 0,94597 | 3,1232 | 3,3408  |
| <b>N3</b> | 0,33132 | 0,33156 | 0,58040 | 0,57698 | 0,12377 | 0,12037 | 6,0685 | 3,8257  |
| <b>O1</b> | 0,29125 | 0,28739 | 0,19292 | 0,19264 | 0,53953 | 0,54649 | 8,4775 | 7,7199  |
| <b>O2</b> | 0,41486 | 0,41933 | 0,27505 | 0,27648 | 0,62378 | 0,61841 | 9,3073 | 10,7335 |
| <b>O3</b> | 0,08680 | 0,08388 | 0,10805 | 0,10227 | 0,40419 | 0,39996 | 7,8819 | 8,4583  |
| <b>Cl</b> | 0,17432 | 0,17487 | 0,22562 | 0,22791 | 0,02515 | 0,02741 | 7,7718 | 6,9568  |





**Figura 4.1:** Refinamento Rietveld do cristal de L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O pura. R-wp = 8,88%, R<sub>BRAGG</sub> = 4,1% e S = 2,27.



**Figura 4.2:** Refinamento Rietveld do cristal de L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O dopada com Ni<sup>2+</sup>. R-wp = 11,7%, R<sub>BRAGG</sub> = 4,77% e S = 2,96.

Destes refinamentos podemos tirar os parâmetros de rede e, com isso, ver a mudança nestes parâmetros devido ao dopante. A Tabela 4.2 mostra os parâmetros de rede dos cristais de L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O pura e dopada com Ni<sup>2+</sup> obtidos com o refinamento.

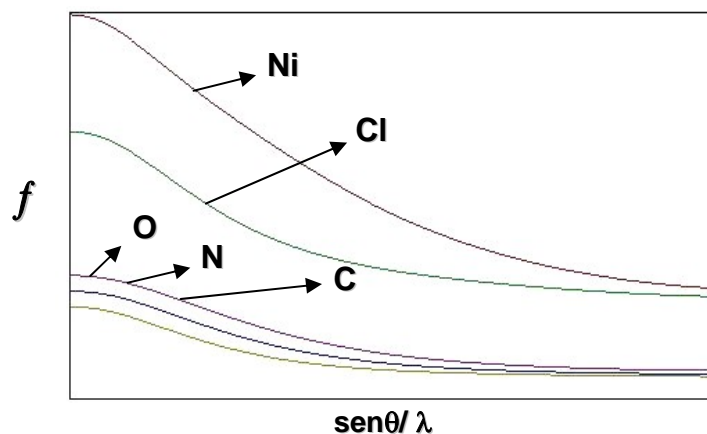
**Tabela 4.2:** Parâmetros de rede dos cristais de L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O obtidos com o Método Rietveld.

| <b>Cristal</b>              | <b>a (Å)</b> | <b>b (Å)</b> | <b>c (Å)</b> | <b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b> |
|-----------------------------|--------------|--------------|--------------|-------------------------------|
| Literatura <sup>[44]</sup>  | 15,301(3)    | 8,921(2)     | 6,846(2)     | 934,48                        |
| Puro                        | 15,3117(8)   | 8,9292(5)    | 6,8515(4)    | 936,746                       |
| Dopado com Ni <sup>2+</sup> | 15,3109(9)   | 8,9280(6)    | 6,8509(4)    | 936,483                       |

Observa-se um bom acordo entre os valores obtidos e aqueles apresentados na literatura. Para a amostra dopada com Ni<sup>2+</sup>, uma pequena variação nos parâmetros de rede foi detectada, indicando uma contração da célula unitária, que está exibida no volume determinado, da ordem de 0,03%. Esses resultados são confiáveis tendo em vista os valores obtidos para o R-wp mostrados nas figuras 4.1 e 4.2.

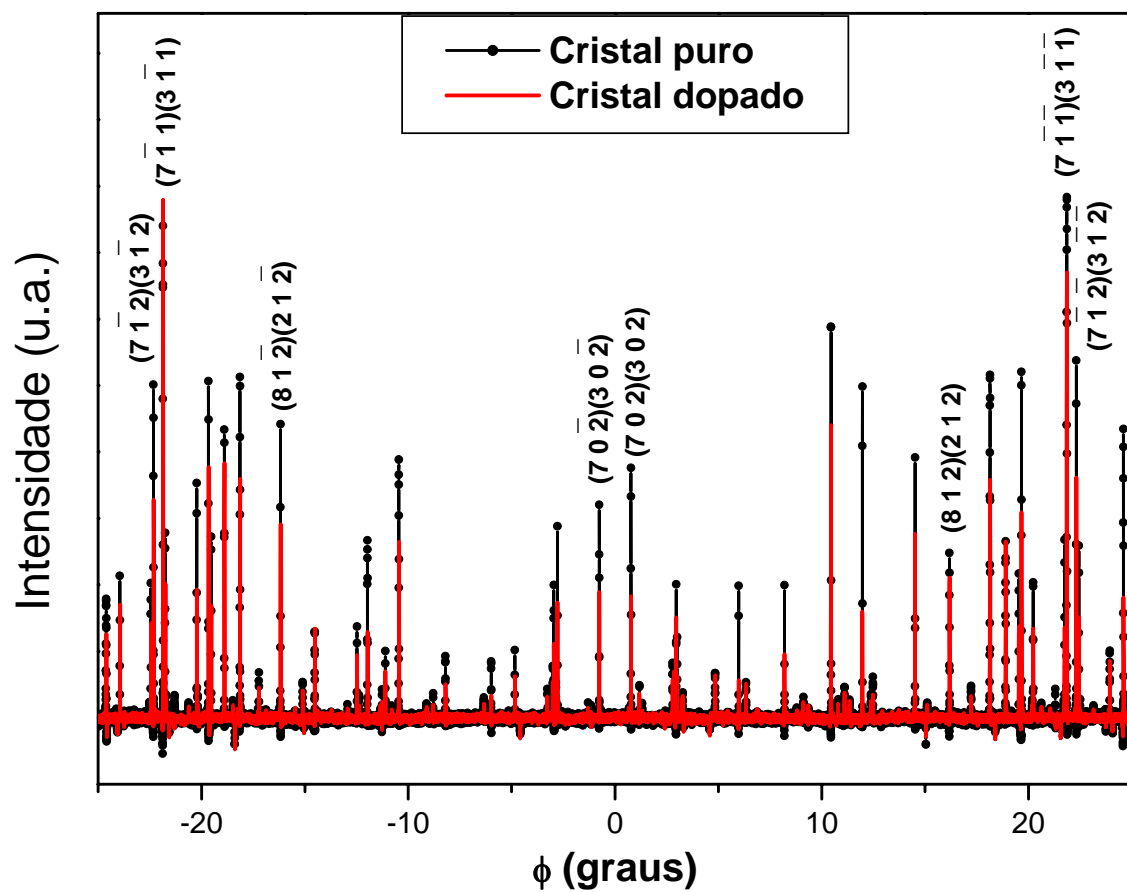
## 4.2 Varreduras Renninger.

A figura 4.3 mostra a parte real do fator de espalhamento atômico, em função do  $\sin(\theta)/\lambda$ , dos átomos de carbono (C), nitrogênio (N), oxigênio(O), Cloro (Cl) e níquel (Ni), para o comprimento de onda  $\lambda = 1,5387(1)$  Å, que utilizamos na obtenção das varreduras Renninger no LNLS. Neste gráfico é possível ver que o átomo de Ni tem um poder de espalhamento bem maior que os outros átomos que constituem o cristal de L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O.

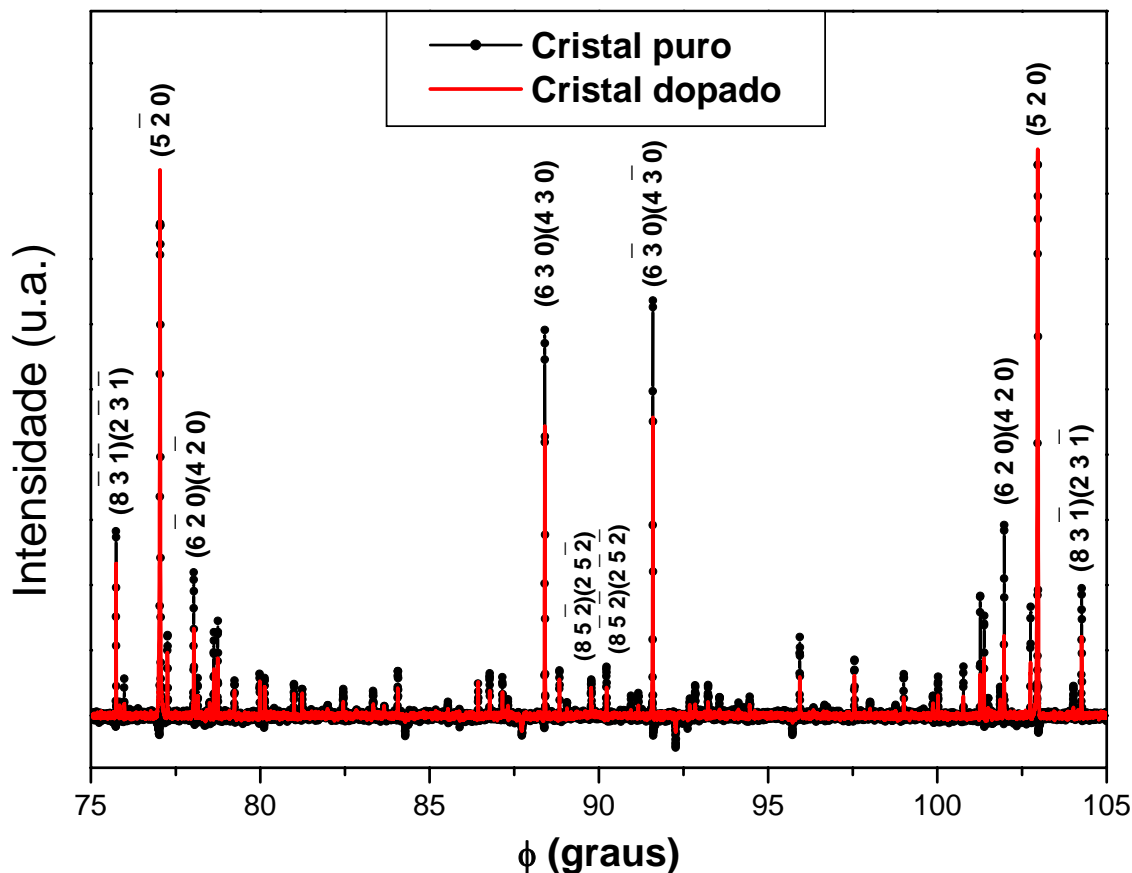


**Figura 4.3:** Parte real do fator de espalhamento atômico ( $\lambda = 1,5387(1)\text{\AA}$ ).

Varreduras Renninger foram realizadas no cristal puro e dopado com  $\text{Ni}^{2+}$  sob as mesmas condições, com o objetivo de compará-las, e evidenciar, consequentemente, o efeito da dopagem das amostras. As varreduras foram realizadas no intervalo angular em  $\phi$ , de  $-25^\circ$  à  $105^\circ$  compreendendo os espelhos de simetria de  $0^\circ$  e  $90^\circ$ , e a reflexão primária usada foi a  $(10\ 0\ 0)$ . A comparação entre estas varreduras Renninger para uma região em torno dos espelhos de  $0^\circ$  e  $90^\circ$  aparece nas figuras 4.4 e 4.5, respectivamente. Nestes gráficos, também são mostradas as indexações de alguns picos e o comprimento de onda utilizado foi  $\lambda = 1,5387(1)\text{\AA}$ .

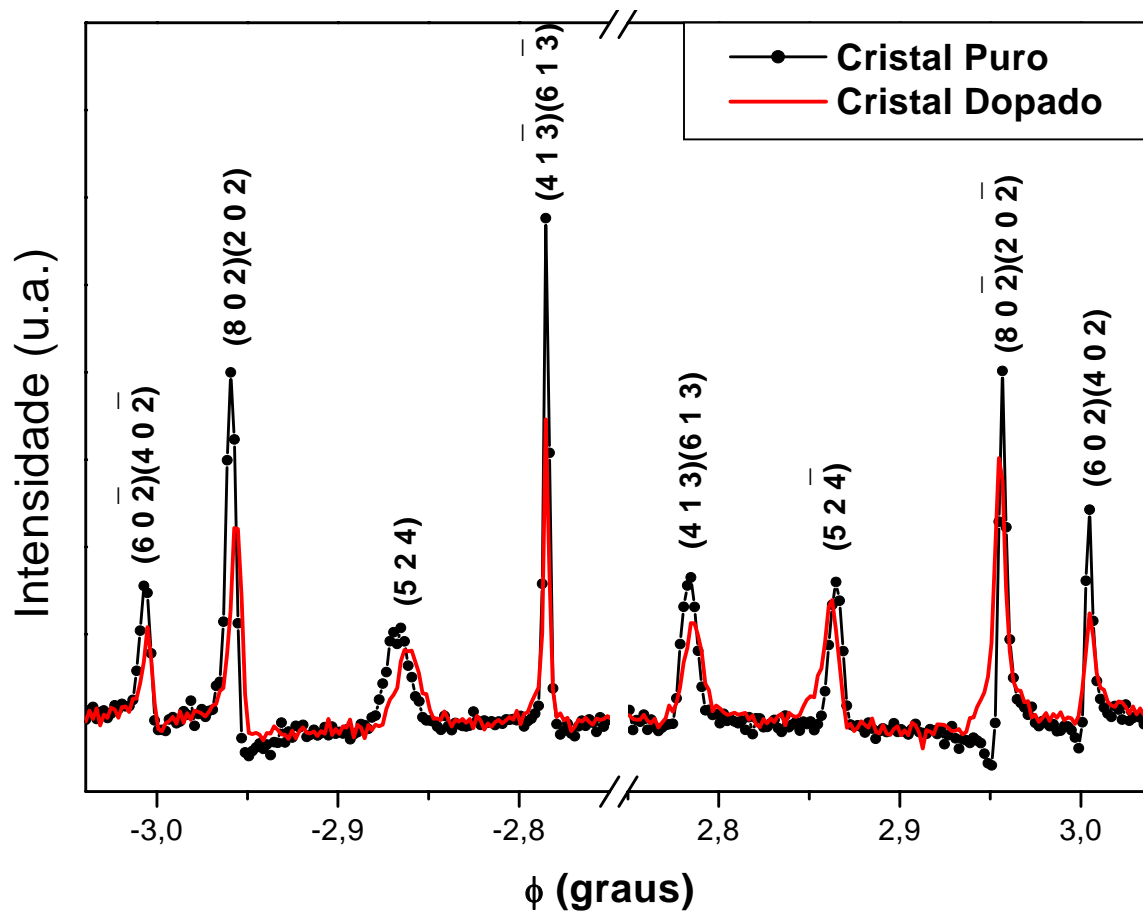


**Figura 4.4:** Comparação da varredura Renninger (10 0 0) dos cristais puro e dopado com  $\text{Ni}^{2+}$  em torno de  $\phi = 0^\circ$ .



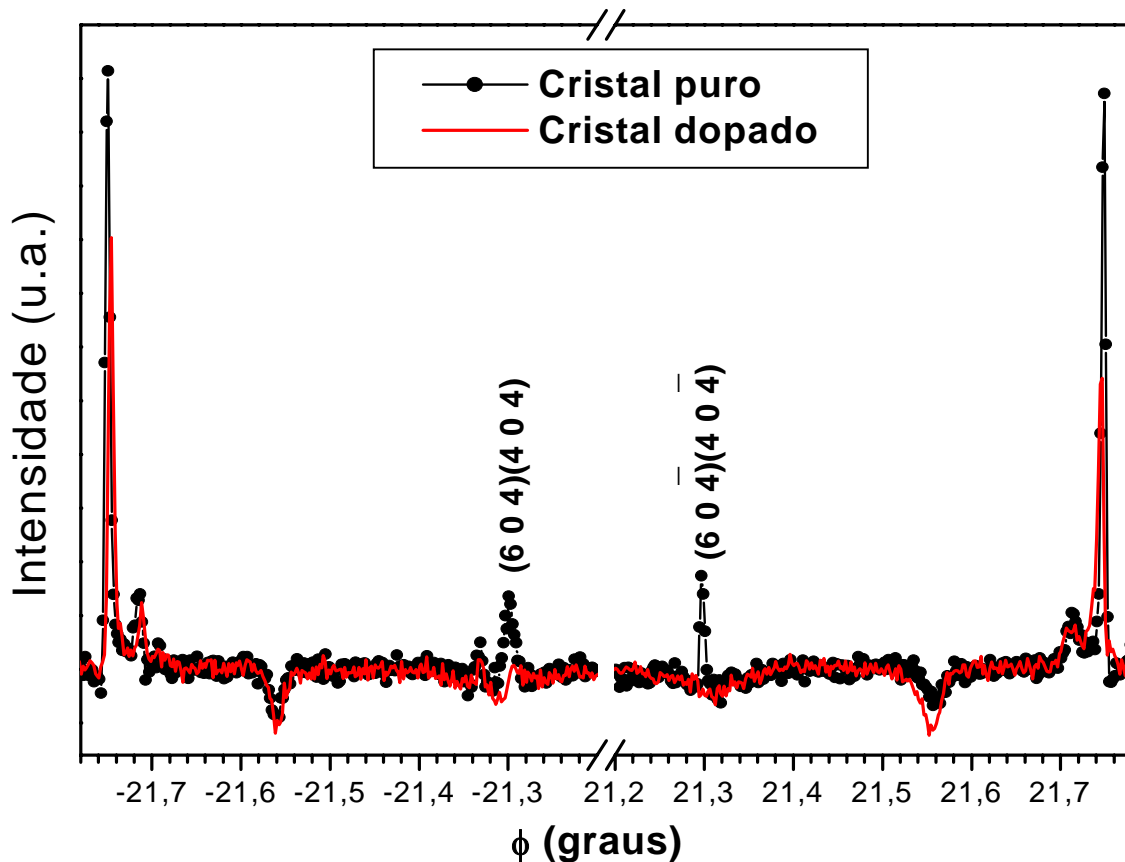
**Figura 4.5:** Comparação da varredura Renninger (10 0 0) dos cristais puro e dopado com  $\text{Ni}^{2+}$  em torno de  $\phi = 90^\circ$ .

A presença de impurezas na rede da L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O é demonstrada na varredura Renninger para o cristal dopado, através da mudança na posição e intensidade dos picos secundários, alguns sendo mais afetados que os outros. Outro fator que demonstra a presença de impurezas é a diminuição ou desaparecimento da assimetria na base dos picos, assimetria esta encontrada em cristais não dopados e relacionada, em princípio, com a perfeição cristalina da amostra<sup>[19]</sup>. Todas estas características podem ser melhor vistas para uma pequena região da varredura Renninger do cristal dopado, na Figura 4.6.



**Figura 4.6:** Região comparando a varredura Renninger (10 0 0) dos cristais puro e dopado, onde é perceptível a mudança na posição, intensidade e assimetria dos picos.

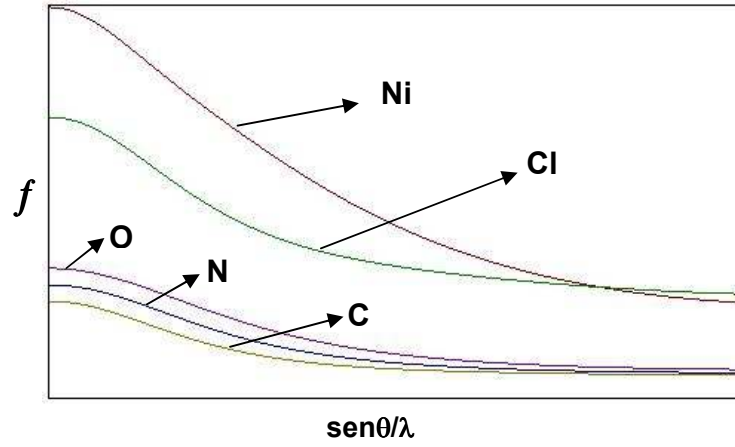
A variação de intensidade mais significativa foi observada no pico secundário  $(6\ 0\ \bar{4})(\bar{4}\ 0\ \bar{4})$  (caso de 4 feixes) onde sua intensidade foi praticamente a zero, como mostra a Figura 4.7. Entendemos que, neste caso, a incorporação dos átomos de impureza na rede promoveu uma mudança na fase das duas reflexões secundária e de acoplamento envolvidas na difração múltipla, de forma a praticamente fazer desaparecer o pico observado no cristal puro.



**Figura 4.7:** Região da varredura Renninger (10 0 0) mostrando a variação na intensidade do pico  $(6\ 0\ \bar{4})(4\ 0\ \bar{4})$  provocada pelo dopante.

Ainda com o intuito de observar o efeito da impureza na rede da L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O, medimos varreduras Renninger com dois comprimentos de onda: um de valor ( $\lambda = 1,5055(2)\ \text{\AA}$ ), que é pouco acima da borda de absorção do Ni ( $\lambda = 1,48802\ \text{\AA}$ ) e outro, um pouco abaixo dela ( $\lambda = 1,4702(1)\ \text{\AA}$ ), de forma a excitar seletivamente o Ni através do efeito de dispersão anômala.

A parte real do fator de espalhamento atômico dos átomos que constituem o cristal de L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O e do Ni para  $\lambda = 1,4702(1)\ \text{\AA}$  é mostrado na Figura 4.8. É importante citar que praticamente o mesmo gráfico é obtido para esses parâmetros usando  $\lambda = 1,5055(2)\ \text{\AA}$ . Nestes comprimentos de onda podemos ver que o fator de espalhamento do Ni é maior que o dos outros átomos, assim, o efeito dele deve ser evidenciado.



**Figura 4.8:** Parte real do fator de espalhamento atômico para  $\lambda = 1,4702(1)$ .

O fator de espalhamento para o átomo em repouso é dado por

$$f_{jo} = \sum_s a_{js} \exp \left[ -b_{js} \left( \text{sen}\theta / \lambda \right)^2 \right] + c_j df' + i df'' \quad (4.1)$$

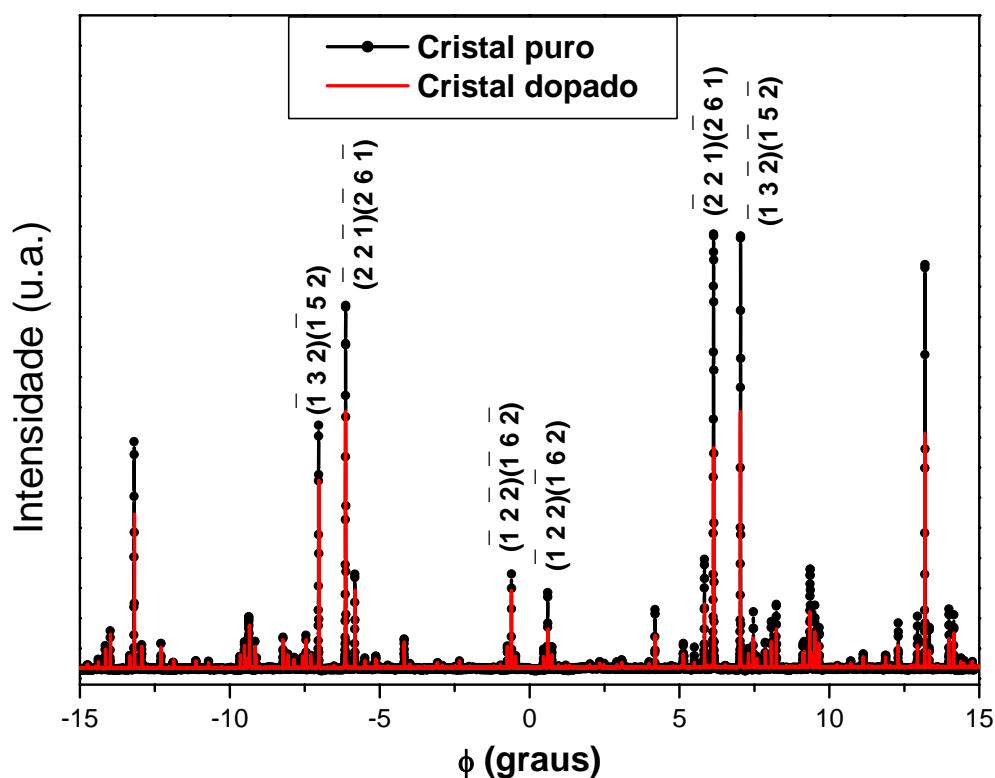
onde,  $a_{js}$ ,  $b_{js}$  e  $c_j$  são os coeficientes para a correção do fator de espalhamento do átomo “j”, e  $df'$  e  $df''$  são as partes real e imaginária para a correção devida à dispersão anômala. Como a intensidade é diretamente proporcional ao módulo ao quadrado do fator de estrutura e o fator de estrutura é proporcional à  $f_{jo}$ , temos que

$$|f_{jo}|^2 = \left\{ \sum_s a_{js} \exp \left[ -b_{js} \left( \text{sen}\theta / \lambda \right)^2 \right] + c_j df' \right\}^2 + (df'')^2. \quad 4.2$$

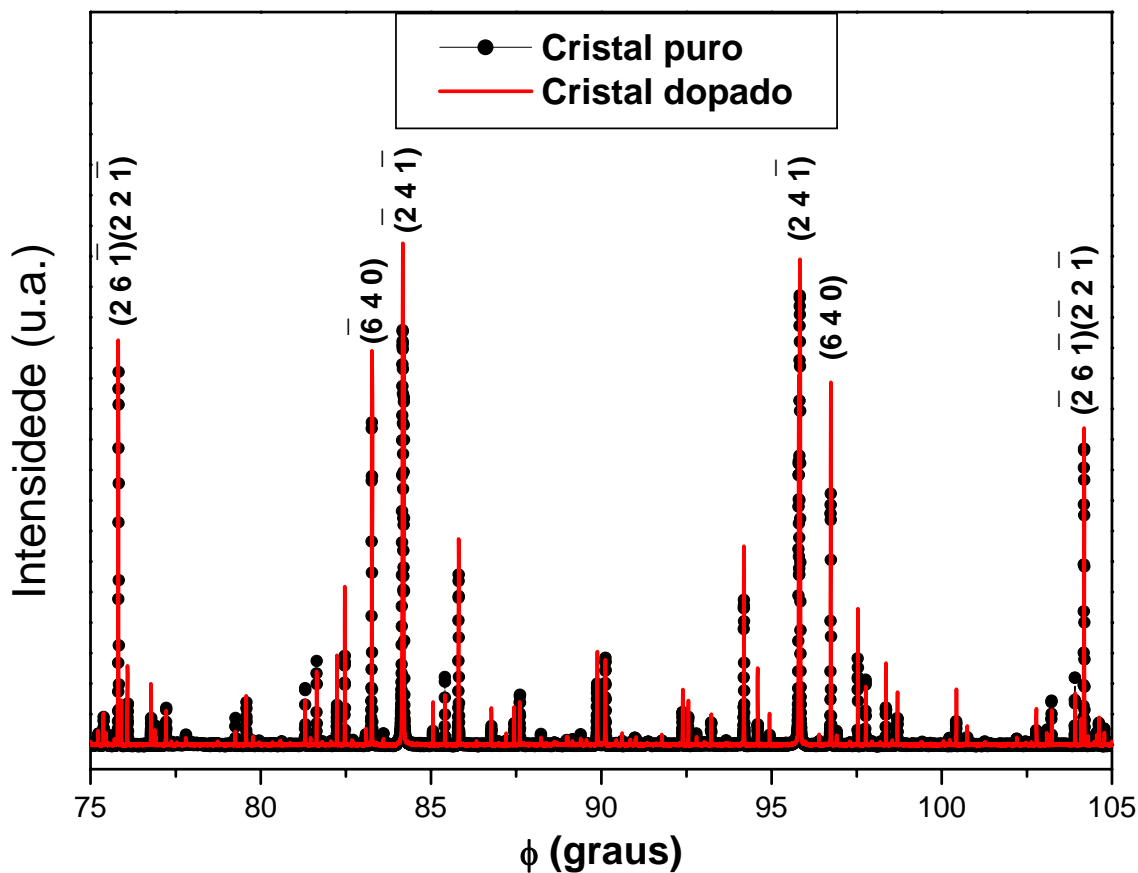
Então, para  $\lambda = 1,4702(1)$  Å o efeito do Ni deve ser mais evidenciado ainda, já que, neste comprimento de onda o valor de  $df''$  é bem maior do que no outro comprimento de onda. As figuras 4.9 e 4.10 exibem as comparações entre as varreduras Renninger para o cristal puro e o dopado, para as regiões próximas dos espelhos de simetria  $\phi = 0^\circ$  e  $90^\circ$ , respectivamente.



Realmente, quase todos os picos secundários mostram evidencia dos efeitos da impureza nas intensidades observadas, particularmente em torno do espelho de  $90^\circ$ . As intensidades dos picos para o cristal dopado são geralmente maiores que as do cristal puro, evidenciando assim, o efeito de dispersão anômala na varredura Renninger para ambas as regiões em torno dos espelhos de  $0$  e  $90^\circ$ .

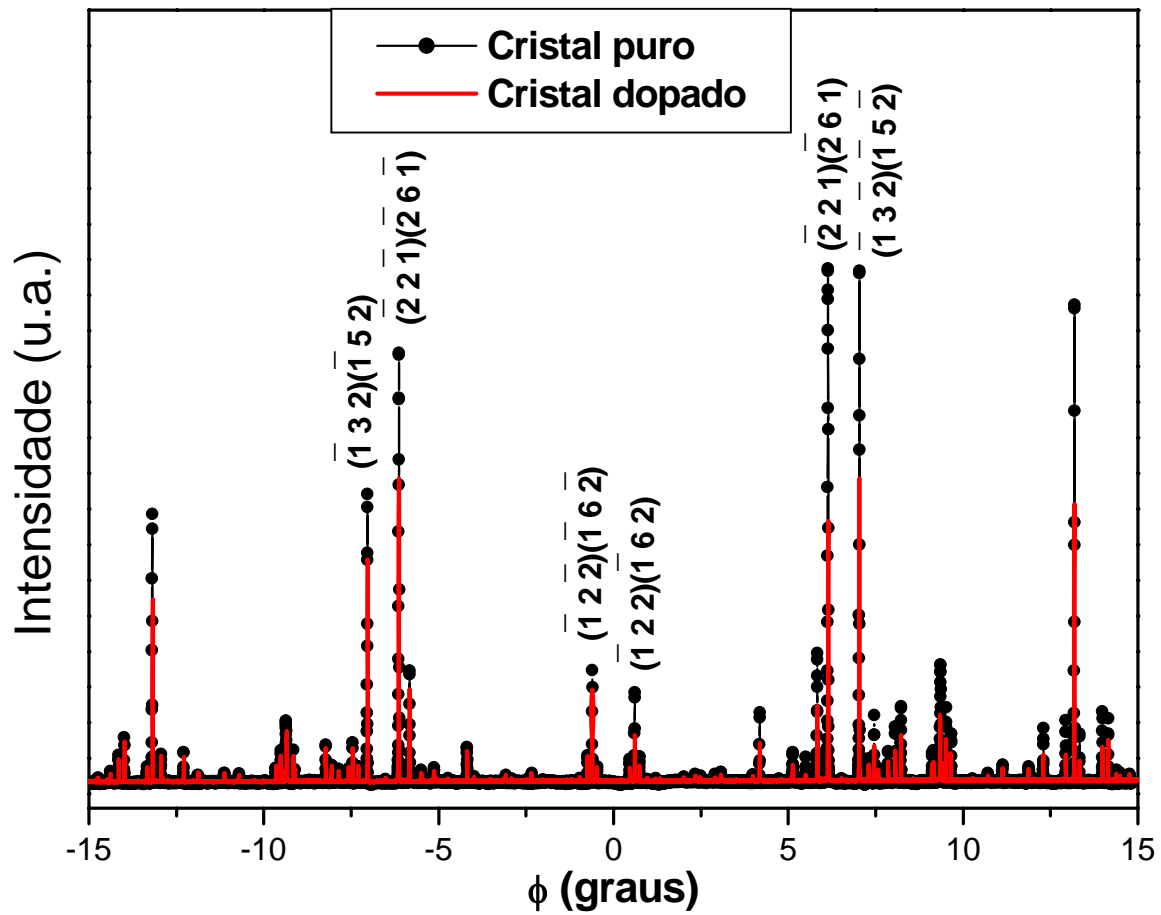


**Figura 4.9:** Comparação da varredura Renninger (0 8 0) dos cristais puro e dopado com  $\text{Ni}^{2+}$  em torno de  $\phi = 0^\circ$  para  $\lambda = 1,4702(1) \text{ \AA}$ .

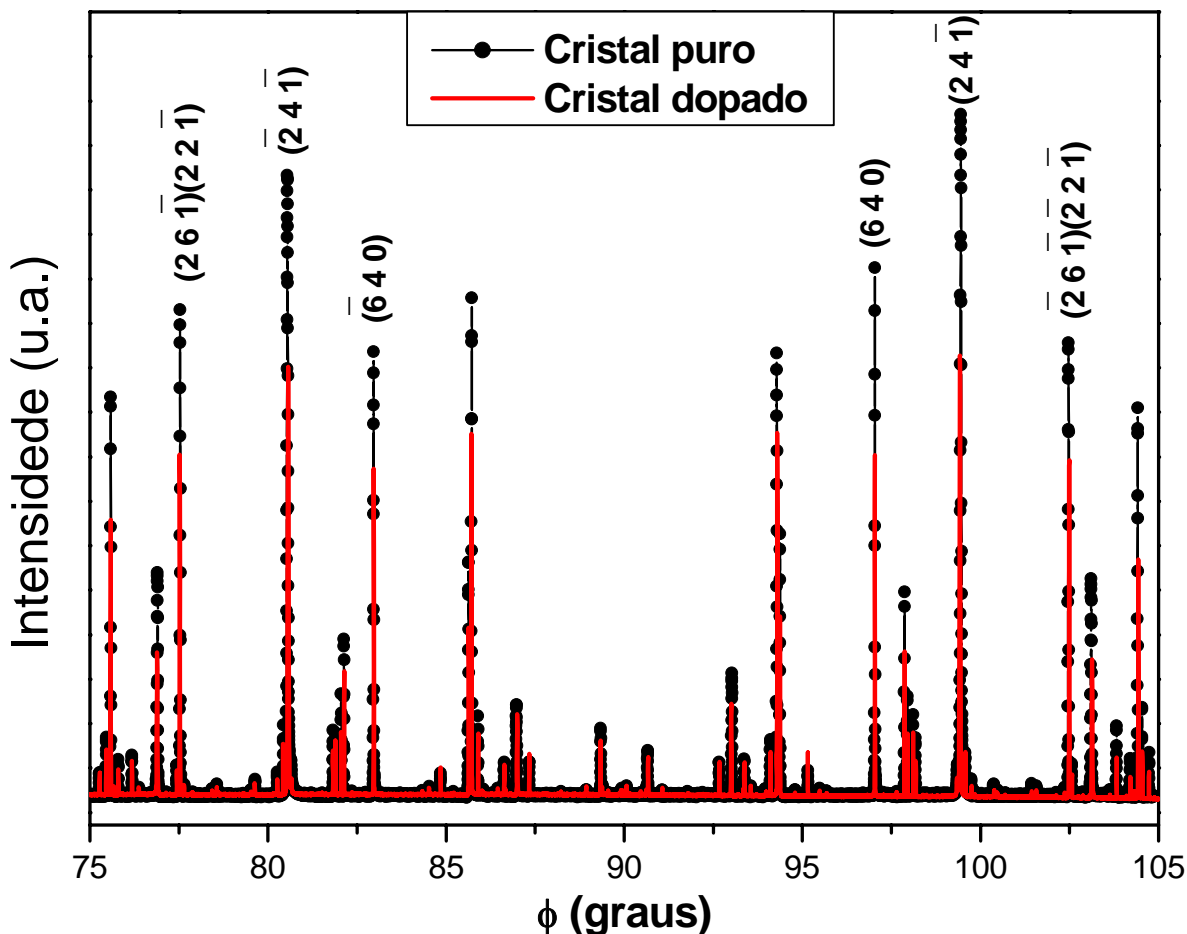


**Figura 4.10:** Comparação da varredura Renninger (0 8 0) dos cristais puro e dopado com  $\text{Ni}^{2+}$  em torno de  $\phi = 90^\circ$  para  $\lambda = 1,4702(1) \text{ \AA}$ .

As figuras 4.11 e 4.12 foram obtidas para  $\lambda = 1,5055(2) \text{ \AA}$  e observa-se, novamente, mudanças nas varreduras Renninger para os cristais puro e dopado. Nesse caso, as intensidades multiplamente difratadas aparecem menores para o dopado, como também foi observado nas varreduras para  $\lambda = 1,5387(1) \text{ \AA}$ . Nota-se ainda, a variação na posição e diminuição na assimetria dos picos secundários.



**Figura 4.11:** Comparação da varredura Renninger (0 8 0) dos cristais puro e dopado com  $\text{Ni}^{2+}$  em torno de  $\phi = 0^\circ$  para  $\lambda = 1,5055(2) \text{ \AA}$ .



**Figura 4.12:** Comparação da varredura Renninger (0 8 0) dos cristais puro e dopado com  $\text{Ni}^{2+}$  em torno de  $\phi = 90^\circ$  para  $\lambda = 1,5055(2) \text{ \AA}$ .

Como entre os dois conjuntos de figuras (4.9 - 4.10 e 4.11 – 4.12) a única diferença é o comprimento de onda abaixo e acima da borda de absorção do Ni, pode-se inferir que esse é realmente o efeito da dispersão anômala nas varreduras Renninger para a L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O. Eventuais quebras de simetria nas intensidades dos picos secundários que são observadas nas varreduras em torno dos espelhos, e que poderiam ser atribuídas ao efeito das impurezas, não podem ser confirmadas, pois são também observadas para o cristal puro para ambos os comprimentos de onda. Trata-se de uma célula unitária com muitos átomos e inúmeras (todas) posições permitidas pela simetria da rede.

Finalmente, analisando-se todas as varreduras Renninger para os cristais puro e dopado, entre  $-25^\circ$  a  $105^\circ$ , com cuidado, não se observa nenhuma outra característica ainda não citada acima, e que pudesse indicar com segurança que tipo de impureza, intersticial ou substitucional, tem-se na rede cristalina da L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O. Isto seria possível, principalmente se fosse detectada a inversão de uma reflexão secundária passando de um pico negativo (aufhellung) esperado para pico positivo (umweganregung), como já foi observado para o KDP dopado com Mn<sup>[47]</sup>. Naquele caso, a impureza (átomo dopante) entrou na rede cristalina de forma intersticial, o que foi confirmado posteriormente através dos resultados obtidos com a técnica de ondas estacionárias de raios-X usando radiação síncrotron, pelo mesmo grupo de pesquisadores<sup>[48]</sup>. Torna-se difícil também imaginar que a impureza tenha entrado de forma substitucional, pois o íon Ni<sup>2+</sup> não poderia substituir o íon Cl<sup>-</sup>, o único possível na célula unitária da L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O, já que os dois possuem valências diferentes. No entanto, esse não é o objetivo principal deste trabalho, que é o de determinar os coeficientes piezelétricos deste material.

### **4.3 Determinação dos parâmetros de rede usando a difração múltipla de raios-X com radiação síncrotron.**

Para se calcular os parâmetros de rede, em primeiro lugar, são escolhidas as reflexões secundárias com  $\beta'$  pequeno, pois estes picos são mais sensíveis a pequenas variações nos parâmetros de rede. No cálculo dos parâmetros de rede dos cristais puro e dopado com Ni<sup>2+</sup> foram utilizadas a reflexão primária (10 0 0) e os picos secundários ( $\bar{4}$  3 0)(14 3 0) ( $\beta' = 21,349^\circ$ ), ( $\bar{2}$  1 0)(12 1 0) ( $\beta' = 24,1^\circ$ ) e ( $\bar{3}$  2 1)(13 2 1) ( $\beta' = 37,678^\circ$ ). Substituindo esses valores na equação da posição do pico de difração múltipla (equação 2.12), teremos respectivamente, para cada um dos picos secundários, ( $\bar{4}$  3 0), ( $\bar{2}$  1 0) e ( $\bar{3}$  2 1), as três equações abaixo:

$$\cos(\beta') = \frac{\left(\frac{56}{a^2} + \frac{9}{b^2}\right)ab\lambda}{3\sqrt{4a^2 - 100\lambda^2}} \quad (4.3)$$

$$\cos(\beta') = \frac{\left(\frac{24}{a^2} + \frac{1}{b^2}\right)ab\lambda}{\sqrt{4a^2 - 100\lambda^2}} \text{ e} \quad (4.4)$$

$$\cos(\beta') = \frac{\left(\frac{39}{a^2} + \frac{4}{b^2} + \frac{1}{c^2}\right)\lambda}{\sqrt{\left(\frac{4}{b^2} + \frac{1}{c^2}\right)\left(4 - \frac{100\lambda^2}{a^2}\right)}} \quad (4.5)$$

Os parâmetros  $a$  e  $b$  foram obtidos resolvendo-se um sistema de equações formado pelas equações (4.3) e (4.4). O valor de  $c$  foi obtido através da equação (4.5). A tabela 4.3 mostra os valores de  $a$ ,  $b$  e  $c$  obtidos para o cristal puro e dopado com  $\text{Ni}^{2+}$ .

**Tabela 4.3:** Comparação entre os parâmetros de rede dos cristais obtidos com a Difração Múltipla de raios-X e com o método de Rietveld.

| <b>Difração Múltipla</b>    |              |              |              |                    |
|-----------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------------|
| <b>Cristal</b>              | <b>a (Å)</b> | <b>b (Å)</b> | <b>c (Å)</b> | <b>Volume (Å³)</b> |
| Puro                        | 15,3143(9)   | 8,931(2)     | 6,857(8)     | 937,845            |
| Dopado com $\text{Ni}^{2+}$ | 15,3111(9)   | 8,929(3)     | 6,857(9)     | 937,439            |
| <b>Método Rietveld</b>      |              |              |              |                    |
| Puro                        | 15,3117(8)   | 8,9292(5)    | 6,8515(4)    | 936,746            |
| Dopado com $\text{Ni}^{2+}$ | 15,3109(9)   | 8,9280(6)    | 6,8509(4)    | 936,483            |

Observa-se dos valores na tabela acima que houve uma contração na célula unitária da L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O quando dopada com  $\text{Ni}^{2+}$ , confirmada pelos resultados de Rietveld (policristal) e difração múltipla (monocristal). Os valores obtidos para os parâmetros de rede do cristal puro e dopado concordam muito bem mesmo usando técnicas diferentes.

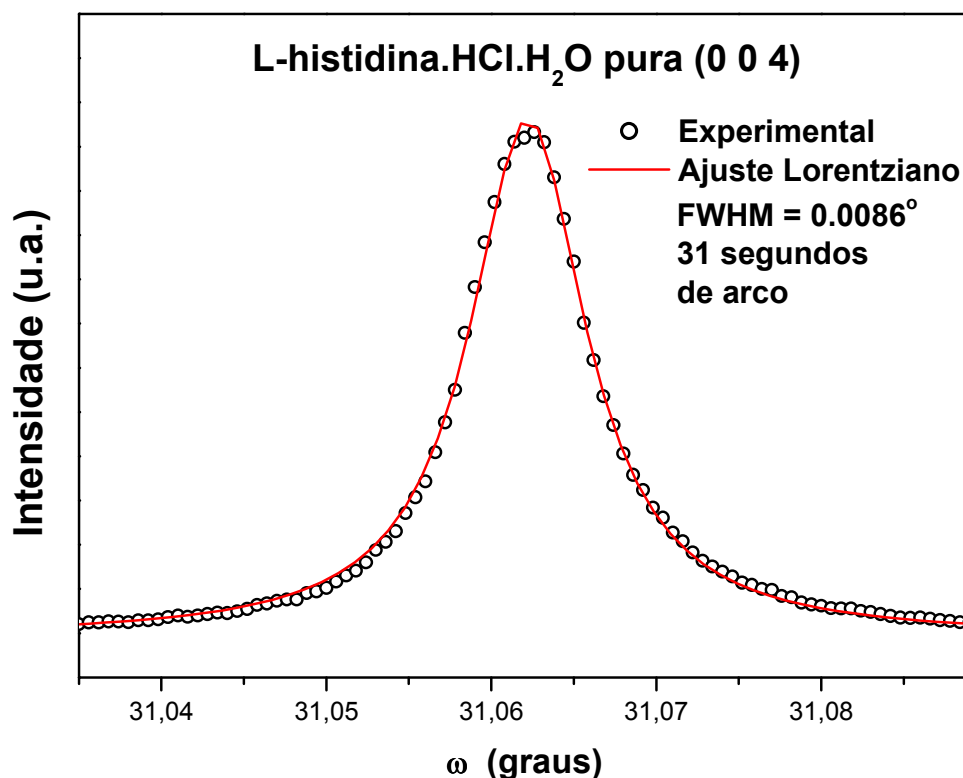
## 4.4 Determinação dos coeficientes piezelétricos

As medidas de difração múltipla com a aplicação de campo elétrico foram realizadas na estação XRD1 do LNLS, Campinas. O comprimento de onda utilizado nas medidas para a L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O pura foi  $\lambda = 1,7667(2)$  Å e para a L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O dopada com Ni<sup>2+</sup> foi  $\lambda = 1,76954(1)$  Å, uma vez que as medidas foram realizadas em tempos de feixe diferentes.

### 4.4.1 L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O pura

Para a determinação do coeficiente  $d_{14}$  foi aplicado um campo elétrico na direção  $\vec{a} = [100]$ , o que, induz uma deformação na família de planos  $\{0\ 1\ 1\}$ . A magnitude desse efeito é proporcional ao coeficiente piezelétrico correspondente.

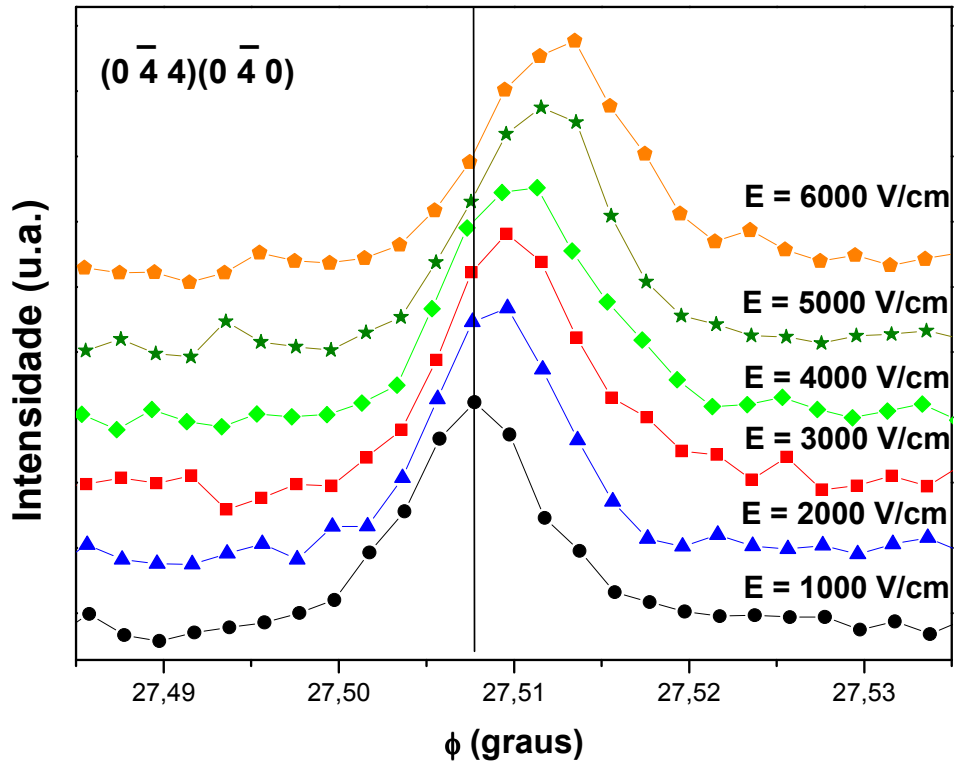
Antes da aplicação do campo elétrico foram realizadas três curvas de rocking para a reflexão (0 0 4) com o objetivo de verificarmos se a posição do pico permanecia a mesma, confirmada dentro da precisão do nosso equipamento para as medidas, e isso foi feito. Dessas curvas de rocking podemos também confirmar a boa qualidade do cristal, já que, a sua largura a meia altura (FWHM) é de 31 segundos de arco. Esse é um bom valor, comparado com a FWHM medida para a amostra padrão de Si (2 2 2) que foi de 18,1 segundos de arco. A Figura 4.13 mostra a curva de rocking para a L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O reflexão(0 0 4). Essa reflexão foi a escolhida como primária para a varredura Renninger, por ser uma reflexão fraca, e assim, a maioria dos picos secundários aparecerão como positivos, fazendo com que a razão sinal ruído apresente uma boa resolução.



**Figura 4.13:** Curva de rocking para a reflexão (0 0 4) da L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O.

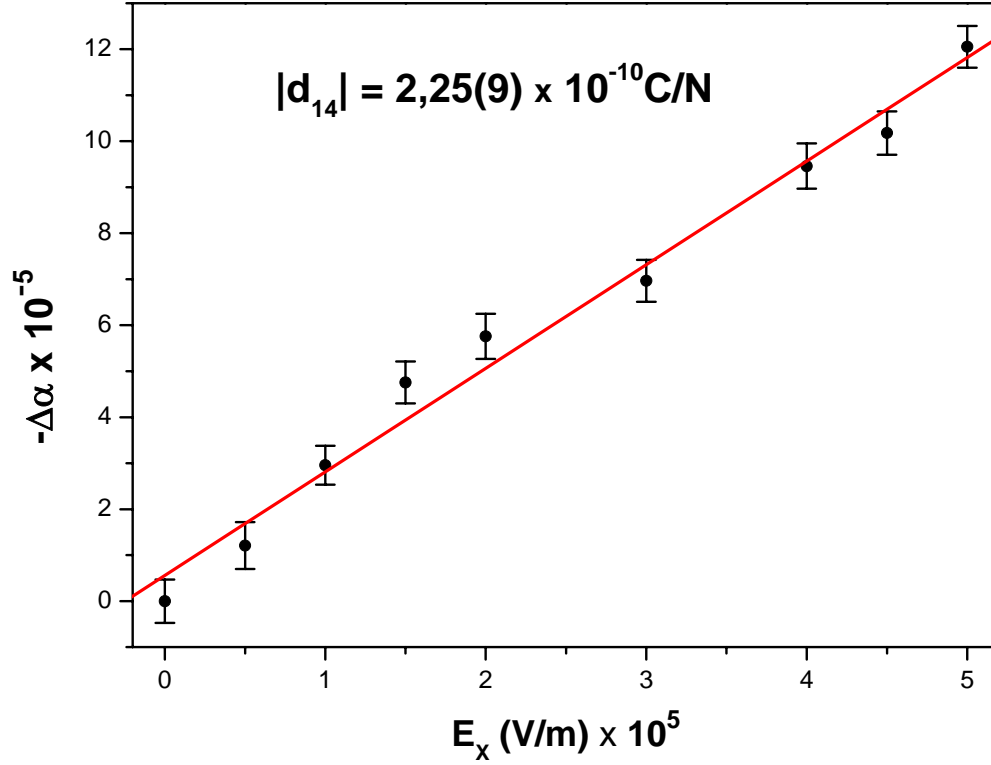
Depois de escolhida a reflexão primária, uma varredura Renninger foi feita para ajustarmos as posições corretas dos espelhos de simetria. Desta forma podemos indexar corretamente os picos secundários a serem medidos. O programa usado na indexação dos picos secundários foi o UMWEG<sup>[49]</sup>, e foi considerado o vetor de referência  $\vec{R}_{ef} = [1\ 0\ 0]$ . A reflexão secundária escolhida foi a  $(0\bar{4}4)(0\bar{4}0)$  (caso de 4 feixes), assim, esse pico foi medido de um lado e do outro do espelho de simetria para podermos monitorar a sua posição, à medida em que o campo elétrico é aumentado e, também, para podermos corrigir o efeito do campo na posição do espelho de simetria, já que, esse varia com a aplicação do campo. Na Figura 4.14 podemos ver a variação na posição do pico secundário  $(0\bar{4}4)(0\bar{4}0)$  com o aumento do campo elétrico em relação à posição do espelho de simetria de 0°.





**Figura 4.14:** Mudança na posição do pico secundário  $(0\bar{4}4)(0\bar{4}0)$  em função do campo elétrico aplicado.

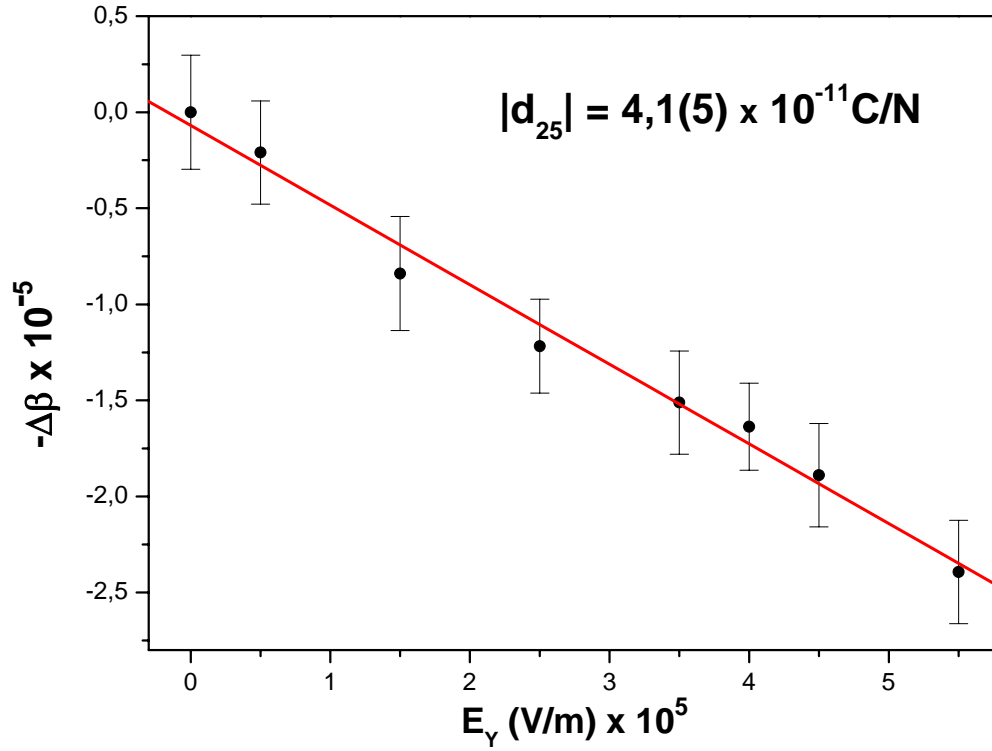
A variação na posição do pico é transformada em deformação da rede através da equação (2.42), e a Figura 4.15 mostra esta deformação em função do campo elétrico. O coeficiente piezelétrico  $|d_{14}| = 2,95(9) \times 10^{-10}$  C/N é obtido diretamente do coeficiente angular da reta ajustada.



**Figura 4.15:** Deformação no parâmetro de rede  $\alpha$  em função do campo elétrico aplicado  $E_x$ .

Para a determinação do coeficiente  $d_{25}$  foi aplicado um campo elétrico na direção  $\vec{b} = [010]$ , induzindo uma deformação na família de planos  $\{1\ 0\ 1\}$ . Antes da aplicação do campo foram feitos os mesmos procedimentos descritos na obtenção do coeficiente  $d_{14}$ . Neste caso foram escolhidas as reflexões  $(10\ 0\ 0)$  como primária e a  $(20\bar{2})$  (caso de três feixes) como secundária e, a largura a meia altura da reflexão primária  $(10\ 0\ 0)$  é igual a 30,3 segundos de arco. Aqui o vetor de referência usado foi  $\vec{R}_{ef} = [0\ 0\ 1]$ .

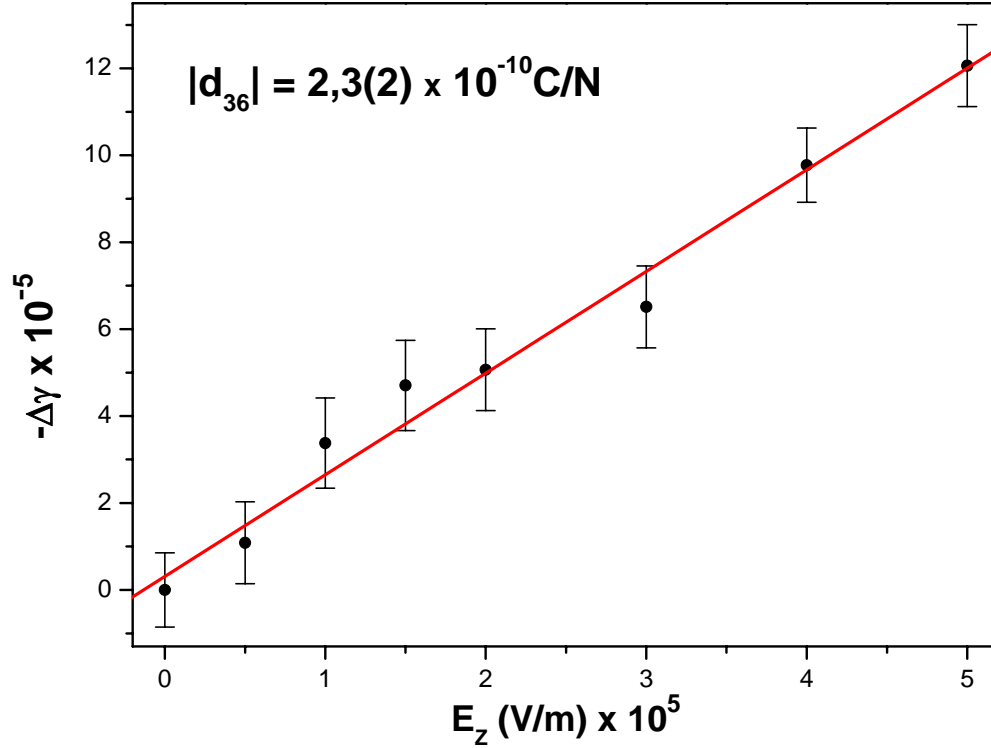
A variação na posição do pico foi transformada em deformação da rede através da equação (2.45), e a Figura 4.16 mostra essa deformação em função do campo elétrico e o valor do coeficiente piezelétrico obtido foi  $|d_{25}| = 4,1(5) \times 10^{-11} \text{ C/N}$ .



**Figura 4.16:** Deformação no parâmetro de rede  $\beta$  em função do campo elétrico aplicado  $E_y$ .

Por último, para determinar o coeficiente  $d_{36}$ , o campo elétrico foi aplicado na direção  $\vec{c} = [001]$ , induzindo uma deformação na família de planos  $\{1\ 1\ 0\}$ . Para este caso foram escolhidas: a reflexão primária  $(10\ 0\ 0)$  e a secundária  $(4\bar{4}0)(6\bar{4}0)$  (caso de quatro feixes). Aqui o vetor de referência usado também foi  $\vec{R}_{ef} = [0\ 0\ 1]$ .

A equação (2.48) foi usada para transformar variação na posição do pico em deformação da rede cuja variação em função do campo elétrico é mostrada na Figura 4.17 fornecendo o valor do coeficiente piezelétrico de  $|d_{36}| = 2,3(2) \times 10^{-10} \text{ C/N}$ .



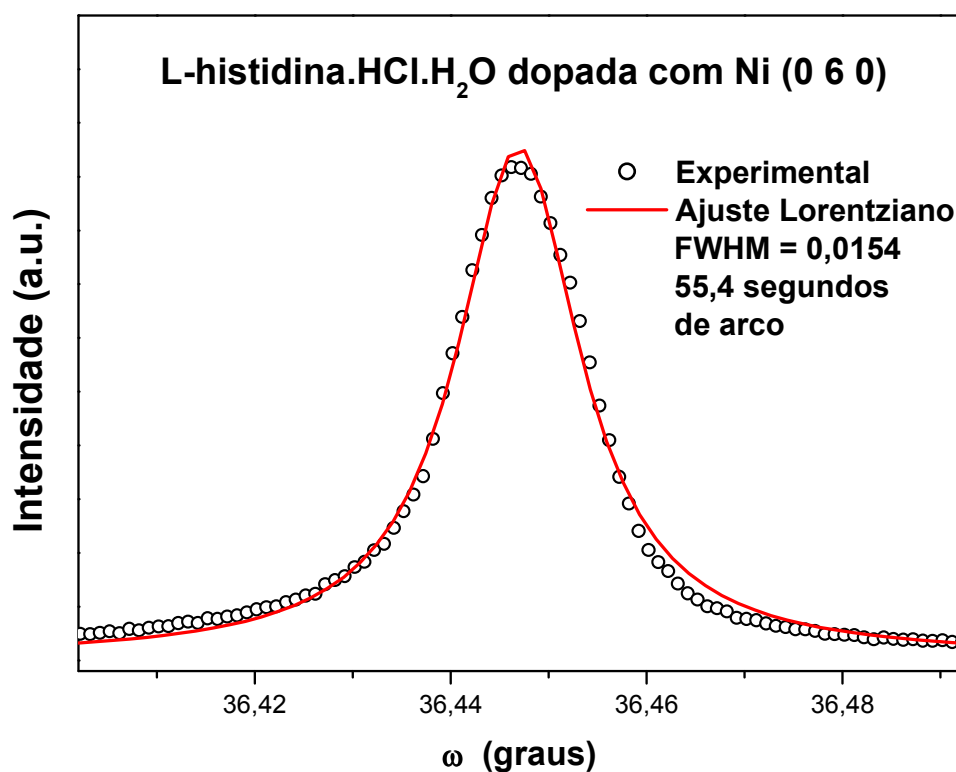
**Figura 4.17:** Deformação no parâmetro de rede  $\gamma$  em função do campo elétrico aplicado  $E_z$ .

É importante salientar que o campo foi aplicado desde 0 até 6 kV/cm, mas no cálculo dos coeficientes o campo inicial usado foi de 1 kV/cm e o final foi de 6 kV/cm.

Torna-se importante citar que para pequenas ( $0,002^\circ$ ) variações assumidas nos ângulos ( $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$ ) da célula unitária em virtude da aplicação de  $E$ , a separação (split) possível calculada entre as posições angulares das duas reflexões secundárias envolvidas nos casos de 4-feixes simultâneos, como por exemplo, o caso  $(0\bar{4}4)(0\bar{4}0)$  analisado aqui, é da ordem de  $10^{-30}$  ( $\Delta\phi \sim 0,003^\circ$ ). Portanto, é impraticável detectar qualquer separação em dois casos de 3-feixes para as distorções que provocamos com a aplicação do campo elétrico. Deve-se notar que nos casos de 4-feixes, a reflexão que aparece como secundária em um caso, é a reflexão de acoplamento do outro ou vice-versa, e embora as intensidades observadas sejam as mesmas, o que poderia contribuir para visualizarmos uma possível separação em dois casos de 3-feixes, as distorções provocadas por  $E$  são, pelo menos, uma ordem de grandeza menores que as assumidas na estimativa feita acima.

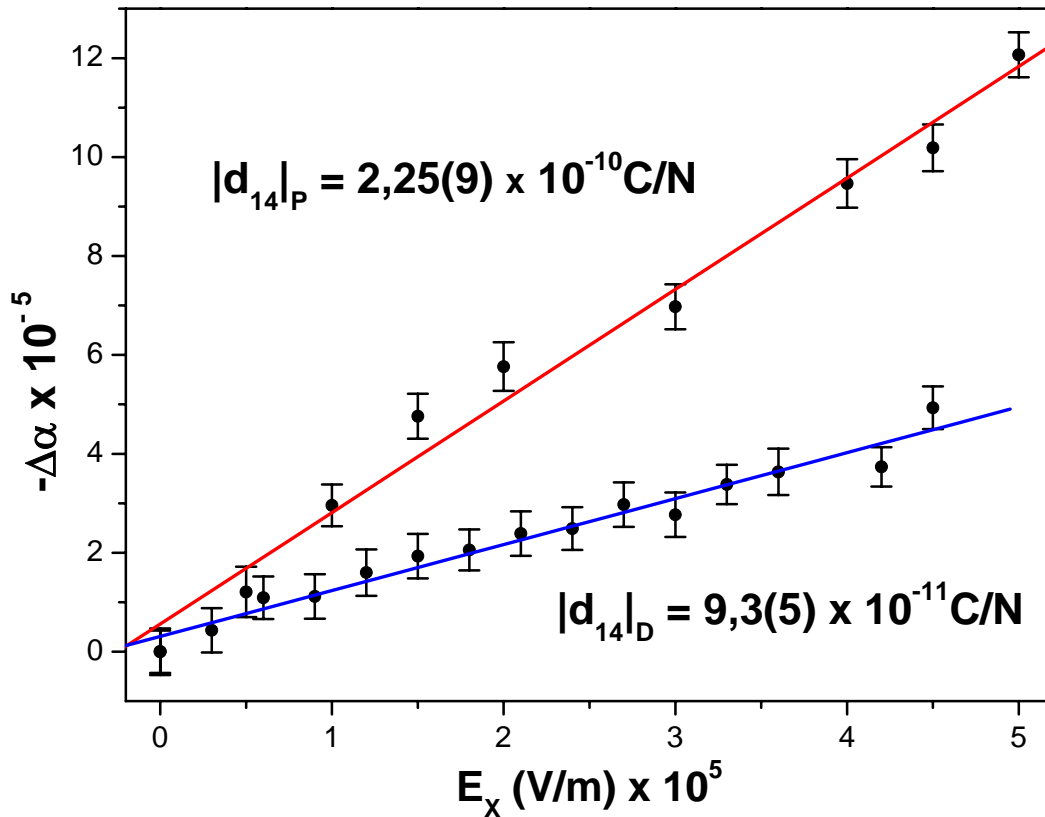
#### 4.4.2 Coeficiente $d_{14}$ para a L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O dopada com Ni<sup>2+</sup>.

Da mesma forma que na determinação do coeficiente  $d_{14}$  da L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O pura, aplicamos um campo elétrico na direção  $\vec{a}=[100]$ , induzindo uma deformação na família de planos  $\{0\ 1\ 1\}$ . O FWHM obtido para a curva de rocking da reflexão (0 6 0) foi igual a 55,4 segundos de arco, como mostra a Figura 4.18. Esta reflexão foi medida para que a sua posição angular ficasse próxima do pico (2 2 2) da amostra padrão de Si usada para a comparação da qualidade do cristal, neste caso, já não tão boa, pois o FWHM obtido foi de 14,7 segundos de arco. A reflexão primária usada nas varreduras Renninger foi a (0 8 0) e a secundária usada no cálculo do coeficiente foi (0 2 2)(0 6 2), novamente um caso de quatro feixes. O vetor de referência usado aqui foi  $\vec{R}_{ef}=[1\ 0\ 0]$ .



**Figura 4.18:** Curva de rocking para a L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O dopada com Ni.

Da mesma forma que para a L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O pura, a variação na posição do pico é transformada em deformação da rede através da equação (2.42) que é mostrada em função do campo elétrico na Figura 4.19, permitindo determinar, a partir do coeficiente angular da reta, o coeficiente piezelétrico  $|d_{14}| = 9,3(5) \times 10^{-11}$  C/N.



**Figura 4.19:** Deformação no parâmetro de rede  $\alpha$ , da L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O pura e dopada com Ni, em função do campo elétrico aplicado  $E_x$ .

Estudos de piezeletricidade foram realizados em monocristais de  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZN) que são relaxadores ferroelétricos (larga transição de fase e dispersão de frequência) e suas soluções sólidas com  $\text{PbTiO}_3$  (PT) formando o composto PZN-PT. Esses cristais, que apresentam o comportamento de materiais mole (soft), quando dopados com Mn a 1% mol<sup>[50]</sup> passam a apresentar um comportamento de material duro (hard), e nesse caso, o valor obtido para o coeficiente piezelétrico  $d_{31}$  é menor que o medido para o cristal puro. Eles indicam que esta mudança no coeficiente é originada de dois efeitos: um intrínseco, que foi atribuído ao íon e à

composição do cristal e um extrínseco, que pode ser explicado pelo movimento das paredes dos domínios dentro dos cristais. Um outro trabalho<sup>[51]</sup>, também com PZN-PT dopado com Mn até 0.8% mol, em que se busca desenvolver monocristais piezelétricos com alta performance para aplicações em transdutores de alta potência, mostrou que o coeficiente piezelétrico  $d_{33}$  desse material decresce com o aumento da concentração de Mn, enquanto que aumenta em três vezes aproximadamente a sua resistência mecânica.

Fazendo a relação com o nosso caso, podemos dizer que na direção [011] do cristal de L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O, isto é, a direção de medida do coeficiente  $d_{14}$ , a incorporação dos íons de Ni<sup>2+</sup> deve ter causado uma mudança no arranjo dos domínios ferroelétricos, de tal forma a dificultar o alinhamento com o campo elétrico, causando portanto, um decréscimo naquele coeficiente medido.

## 5.1 Conclusões

---

### 5.1 Conclusões

Neste trabalho, o método que utiliza a variação nas posições angulares dos picos secundários em uma varredura Renninger da técnica de difração múltipla de raios-X usando radiação síncrotron foi utilizado para a determinação dos coeficientes piezelétricos da L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O. Esta técnica possui uma grande sensibilidade a pequenas deformações na célula unitária dos cristais analisados, e portanto, ela representa uma sonda de alta resolução, não só para o estudo da piezeletricidade pretendido, como também permitiu a determinação dos parâmetros de rede desses cristais puros e dopados com a impureza Ni<sup>2+</sup>. O método ainda permitiu a determinação do coeficiente d<sub>14</sub> para a amostra dopada com Ni<sup>2+</sup>. É importante citar aqui, que esta é a segunda amostra de aminoácidos analisada com este método (após a L-arginina.HCl.H<sub>2</sub>O), e que, ao nosso conhecimento, não existem valores dos coeficientes piezelétricos para esse material publicados na literatura.



Uma primeira caracterização foi feita para a amostra da L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O sob a forma de pó, e os resultados obtidos do refinamento através do Método Rietveld para a amostra pura mostraram um bom acordo com os valores encontrados na literatura. Também utilizamos o método para a determinação dos parâmetros de rede da amostra dopada com Ni<sup>2+</sup> e observamos uma pequena contração (0,03%) da célula unitária do material dopado em comparação ao puro.

As características da difração múltipla permitiram utilizá-la para medir, com boa precisão, os parâmetros de rede da L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O pura e também a dopada com Ni<sup>2+</sup>, escolhendo adequadamente ( $\beta'$  pequeno) os picos secundários nas varreduras Renninger. Os valores obtidos também mostram uma contração da célula unitária (0,04%) do dopado em relação ao puro e estão em bom acordo com os obtidos pelo método de Rietveld.

A influência desta impureza na rede cristalina fica bem clara, também, nas varreduras Renninger dos dois cristais, puro e dopado, quando comparadas, embora não possamos afirmar com certeza se esta impureza entrou na estrutura de forma intersticial ou substitucional. Nesta comparação vemos mudanças na intensidade, posição e assimetria dos picos secundários, o que caracteriza a presença de impurezas dentro da estrutura cristalina, principalmente quando observamos o pico de quatro-feixes (604)(404), que praticamente desapareceu no cristal dopado, indicando uma mudança de fase no espalhamento deste pico secundário. Além dessas observações, não podemos deixar de mencionar a mudança no hábito de crescimento e na coloração do cristal de L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O quando dopado com Ni<sup>2+</sup>. Esta impureza causou uma visível diminuição na taxa de crescimento da face [1 0 0]. Por fim, a difração múltipla de raios-X usando a radiação síncrotron permitiu a determinação, pela primeira vez, de todos os coeficientes piezelétricos do cristal de L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O puro e do coeficiente  $d_{14}$  do cristal dopado com Ni<sup>2+</sup>.

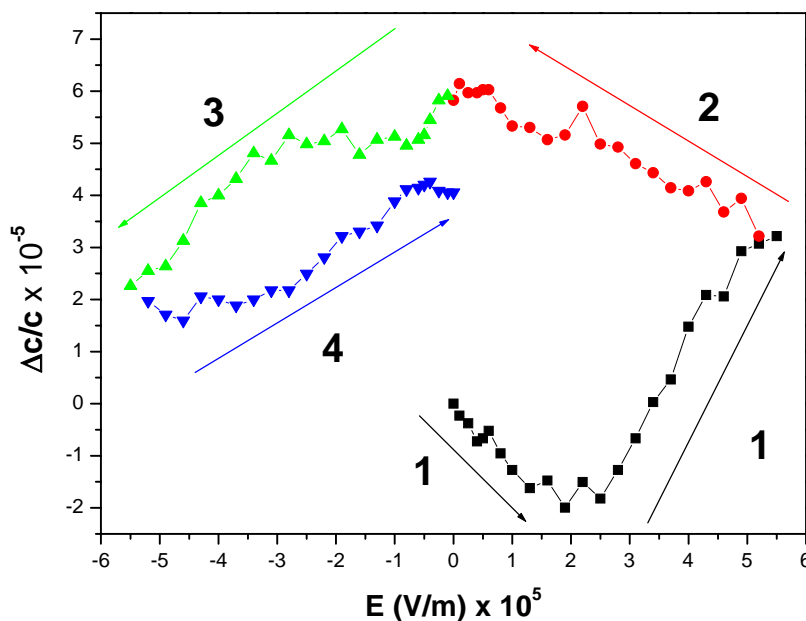
Com os resultados descritos acima conseguimos mostrar que a impureza Ni<sup>2+</sup> influencia no hábito de crescimento do cristal de L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O, nos seus parâmetros estruturais, como os parâmetros de rede, e nas suas propriedades físicas, como a piezeletricidade estudada neste trabalho.

## 5.2 Perspectivas de trabalhos futuros

Existem várias possibilidades de trabalhos futuros como extensão deste trabalho realizado com a L-Histidina.HCl.H<sub>2</sub>O ou outros aminoácidos e que serão examinados a partir de agora.

1. Pode-se pensar na determinação dos coeficientes do cristal de L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O com outros dopantes além do Ni<sup>2+</sup>, como por exemplo, Ba<sup>2+</sup> que é um dopante bem mais pesado e que deve afetar muito mais o movimento dos domínios ferroelétricos, e portanto, produzir uma maior influência nos valores dos coeficientes piezelétricos determinados com o método baseado na difração múltipla de raios-X.
2. Uma outra idéia seria produzir novos materiais, a partir da combinação de aminoácidos com materiais inorgânicos, como por exemplo, o ácido tetrafluobórico (HBF<sub>4</sub>) visando obter qualidades de resistência mecânica aliada ao efeito óptico não linear, como já obtido com a L-histidina.HBF<sub>4</sub><sup>[52]</sup> e com a L-arginina.HBF<sub>4</sub><sup>[53]</sup>. Além disso, pode-se associar o método para determinação dos coeficientes piezelétricos baseado na difração múltipla para investigar se o aumento da resistência se dá às custas da piezeletricidade.
3. Com o intuito de realizar a pesquisa citada no item 2 acima, deve-se tentar realizar o crescimento de outros aminoácidos, como por exemplo, a L-asparagina, cujos cristais já estamos obtendo de dimensões razoáveis e com boa cristalinidade.

4. Finalmente, a investigação das curvas de histerese com a aplicação do campo elétrico nos cristais de aminoácidos puros ou dopados é um campo interessante para estudo. No caso da amostra utilizada nesta dissertação, a L-Histidina hidrocloreídrica monohidratada, as primeiras medidas da histerese foram realizadas no LNLS e o resultado a ser analisado é exibido abaixo na Figura 5.1, onde temos a tensão no parâmetro de rede  $c$  em função do campo elétrico aplicado, com um ciclo de aplicação do campo com polarização positiva (ramo 1), seguido da retirada do campo (ramo 2), inversão da polarização (ramo 3) e finalmente, a retirada do campo (ramo 4).



**Figura 5.1:** Efeito da tensão no parâmetro de rede  $c$  em função do campo elétrico aplicado.

# Referências

- 
- <sup>1</sup> H. Kolb and J. J. Comer, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 894 (1945).
- <sup>2</sup> C. C. Frazier, M. P. Cockerham, E. A. Chauchard and C. H. Lee, *J. Opt. Soc. Am.*, **B 4**, 1899 (1987).
- <sup>3</sup> S. B. Monaco, L. E. Davis, S. P. Velsko, F. T. Wong and D. Eimerl, *J. Cryst. Growth*, **85**, 252 (1987).
- <sup>4</sup> P. Gunter, C. H. Bosshard, K. Sutter, H. Arend, G. Chapuis, R. J. Twieg and D. Dobrowolski, *Appl. Phys. Lett.*, **50**, 468 (1997).
- <sup>5</sup> B. B. Bozina, A. V. Bree, B. O. Patrick, J. R. Scheffer and J. Trotter, *Can. J. Chem.*, **76**, 1616 (1998).
- <sup>6</sup> I. Ledoux, D. Lepers, A. Périgaud, J. Badan and J. Zyss, *Opt. Commun.*, **80**, 149 (1990).
- <sup>7</sup> S. X. Dou, D. Josse, J. Zyss, *J. Opt. Soc. Am.*, **B 10**, 1708 (1993).
- <sup>8</sup> G. Knöpfle, R. Schlessler, R. Ducret and P. Günter, *Nonlinear Opt.*, **9**, 143 (1995).
- <sup>9</sup> C. Serbutoviez, C. Bosshard, G. Knöpfle, P. Wyss, P. Prêtre, P. Günter, K. Schenk, E. Solari and G. Chapuis, *Chem. Mater.* **7**, 1198 (1995).
- <sup>10</sup> R. Masse and J. Zyss, *Mol. Eng.*, **1**, 141 (1991).
- <sup>11</sup> Z. Kotler, R. Hierle, D. Josse, J. Zyss and R. Masse, *J. Opt. Soc. Am.*, **B 9**, 534 (1992).
- <sup>12</sup> Pierre Curie e Jaques Curie, “Développement par compression de l’électricité polaire dans les cristaux hémièdres inclinés.”, Bulletin n° 4 de la Société Minéralogique de France, **3**, 90 (1880) e C.R. Acad. Sc. Paris, **92**, 1049 (1881).
- <sup>13</sup> G. Lippmann, “Sur le principe de la conservation de l’électricité”, *Compt. Rend.* **92**, 1049-1051 & 1149-1152 (1881).; also in *Journal de Physique* **10**, 381-394 (1881); and *Ann. Chim. et Phys.* **24**, 145-178 (1881).
- <sup>14</sup> J. Curie and P. Curie, “Contractions et dilations produites par des tensions électriques dans les cristaux hémièdres à faces inclinées,” *Compt. Rend.* **93**, 1137-1140 (1881); also in *Oeuvres de Pierre Curie*, Gauthier-Villars, Paris (1908)
- <sup>15</sup> “Special Issue on Piezoelectricity”, *Ferroelectrics*, **40**(3 - 4) até **43**(1-2), (1982).
- <sup>16</sup> J. F. Nye in: “*Physical Properties of Crystals*”, Oxford Science Publications (Clarendon Press, Oxford, 1957 – Reimpressão de 1995, 123).
- <sup>17</sup> A. S. Bhalla, D. N. Bose, E. W. White and L. E. Cross, *Physica Status Solid*, **7(a)**, 335 (1971).
- <sup>18</sup> Gerald R. Barsch, *Acta Crystallographica*, **A32**, 575 (1976).
- <sup>19</sup> S. L. Chang in: “*Multiple Diffraction of X-Rays in Crystals*”, Springer Verlag, Ser. Solid-State Sci., Vol. **50** (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1984).
- <sup>20</sup> M. Renninger, *Z. Physik.*, **106** 141 (1937).
- <sup>21</sup> B. J. Isherwood, *Journal of Applied Crystallography*, **1**, 17 (1967).

- <sup>22</sup> F. J. Spooner and C. G. Wilson, *Journal of Applied Crystallography*, **6**, 132 (1972).
- <sup>23</sup> B. J. Isherwood and C. A. Wallace, *Nature*, **212**, 173 (1966).
- <sup>24</sup> S. L. Chang, *Acta Crystallographica A*, **37**, 876 (1981).
- <sup>25</sup> B. J. Isherwood, R. B. Brown and M. A. G. Halliwell, *Journal of Crystal Growth*, **60**, 543 (1982).
- <sup>26</sup> S. L. Morelhão and L. P. Cardoso, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **262**, 175 (1992).
- <sup>27</sup> S. L. Morelhão and L. P. Cardoso, *Journal of Crystal Growth*, **110**, 543 (1991).
- <sup>28</sup> J. M. Sasaki, L. P. Cardoso, C. Campos, K. J. Roberts, G. F. Clark, E. Pantos and M. A. Sacilotti, *Journal of Applied Physics*, **79**(7), 3492 (1996).
- <sup>29</sup> J. M. Sasaki, L. P. Cardoso, C. Campos, K. J. Roberts, G. F. Clark, E. Pantos and M. A. Sacilotti, *Journal of Applied Crystallography*, **29**, 325 (1996).
- <sup>30</sup> J. M. Sasaki, L. P. Cardoso, C. Campos, K. J. Roberts, G. F. Clark, E. Pantos and M. A. Sacilotti, *Journal of Crystal Growth*, **172**, 284 (1997).
- <sup>31</sup> S. L. Morelhão, L. H. Avanci, M. A. Hayashi, L. P. Cardoso and S. P. Collins, *Applied Physics Letters*, **73**(15), 2194 (1998).
- <sup>32</sup> M. A. Hayashi, L. H. Avanci, L. P. Cardoso, J. Bettini, M. M. G. de Carvalho, S. L. Morelhão and S. P. Collins, *Journal of Synchrotron Radiation*, **S6**, 29 (1999).
- <sup>33</sup> A. O. dos Santos, R. V. Gelamo, B. B. Li, L. P. Cardoso, M. A. R. Miranda, M. A. M. Nogueira, C. M. R. Remédios, F. E. A. Melo, J. M. Sasaki, L. H. Avanci, and S. L. Morelhão, *Materials Research*, **61** 711 (2001).
- <sup>34</sup> L. H. Avanci, L. P. Cardoso, S. E. Girdwood, D. Pugh, J. N. Sherwood and K. J. Roberts, *Phys. Rev. Lett.*, **81** 5426 (1998).
- <sup>35</sup> L. H. Avanci, L. P. Cardoso, J. M. Sasaki, S. E. Girdwood, K. J. Roberts, D. Pugh and J. N. Sherwood, *Phys. Rev. B*, **61** 6507 (2000).
- <sup>36</sup> A. O. dos Santos, W. H. Yaegashi, R. Marcon, B. B. Li, R. V. Gelano, L. P. Cardoso, J. M. Sasaki, M. A. R. Miranda and F. E. A. Melo, *J. Phys. Condens. Matter*, **13** 10497 (2001).
- <sup>37</sup> J. M. A. Almeida, M. A. R. Miranda, C. M. R. Remédios, F. E. A. Melo, P. T. C. Freire, J. M. Sasaki, L. P. Cardoso, A. O. dos Santos and S. Kycia, *J. Appl. Crystallogr.* **36** 1348 (2003).
- <sup>38</sup> J. M. A. Almeida, M. A. R. Miranda, L. H. Avanci, A. S. de Menezes, L. P. Cardoso and J. M. Sasaki, *J. Synchr. Radiation*, no prelo (2006).
- <sup>39</sup> A.O. dos Santos, L.P. Cardoso, J.M. Sasaki, M.A.R. Miranda and F. E. A. Melo, *J. Phys. Cond. Matter* **15**, 7835 (2003).
- <sup>40</sup> H. Cole, F.W. Chambers and H.M. Dunn, *Acta Cryst.* **15**, 138 (1962).
- <sup>41</sup> J. F. Nye in: “*Physical Properties of Crystals*”, Oxford Science Publications (Clarendon Press, Oxford, 1957 – Reimpressão de 1995, paginas 123 - 124).

- <sup>42</sup> W. Voigt, Gött. Nachr. **87**, Lehrbuch der Kristallphysik, 1<sup>st</sup> edition (1910) (reimpresso em 1928 com um apêndice adicional), Leipzig: Teubner.
- <sup>43</sup> “Standards on Piezoelectric Crystals” – Report published by the Institute Radio Engineers, USA, **37**, 1378 – 1395, (1949).
- <sup>44</sup> K. Oda and H. Koyama, *Acta Cryst.* **B28**, 63 (1972).
- <sup>45</sup> H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 65 (1969a).
- <sup>46</sup> R. A. Young, Editor. The Rietveld Method. IUCr Monographs on Crystallography – 5. International Union of Crystallography. Oxford University Press. (1993).
- <sup>47</sup> X. Lai, K. J. Roberts, L. H. Avanci, L. P. Cardoso and J. M. Sasaki, *J. Appl. Crystallogr.* **36** 1230 (2003).
- <sup>48</sup> X. Lai, K. J. Roberts, M. J. Bedzyk, P. F. Lyman, L. P. Cardoso and J. M. Sasaki, *Chem. Mater.*, **17** 4053 (2005).
- <sup>49</sup> E. Rossmanith, *J. Appl. Crystallogr.* **36** 1467 (2003).
- <sup>50</sup> D. Kobor, A. Albareda, R. Perez, J. Garcia, L. Lebrun and D. Guyomar, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 2258 (2005).
- <sup>51</sup> S. Priya and K. Uchino, *J. Appl. Physics*, **91** 4515 (2002).
- <sup>52</sup> M. D. Aggarwal, J. Choi, W. S. Wang, K. Bhat, L. B. Lal, A. D. Shields, B. G. Penn and D. O. Frazier, *J. Cryst. Growth*, **204** 179 (1999).
- <sup>53</sup> A. P. Jeykumari, S. Danuskodi and S. Manivannan, *Spectrochimica Acta A*, **63** 91 (2006).